
NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06909850 1





THERMODYNAMIQUE.

13098 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.

hermodynamics

THERMODYNAMIQUE

PAR

Joseph Louis François
J. BERTRAND,

DE L'ACADÉMIE FRANÇAISE,

SECRÉTAIRE PERPÉTUEL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1887

PRÉFACE.

Galilée affirmait, il y a trois siècles, l'impossibilité de créer du travail. Les machines le transforment. Quiconque, disait-il, en espère autre chose, ne comprend rien à la Mécanique. Lorsque les étudiants de Padoue répétaient sur la foi du maître : Jamais machine n'a créé de force! ils auraient pu, avec autant de raison, sonder à l'œil nu de leurs regards curieux et décrire de confiance le champ lointain de sa lunette.

Les principes et les lois de la Mécanique ne reposent nullement sur l'évidence. Dans le partage, autrefois célèbre, des vérités en nécessaires et contingentes, la Mécanique appartient à la seconde classe. On peut, sans déraison, imaginer un monde où les machines produiraient de la force. Le mouvement perpétuel y serait possible. Il n'existe, *a priori*, aucune preuve qui l'interdise.

J'ai connu un mécanicien dont l'esprit se refusait à imaginer une action sans réaction égale et contraire. L'aimant attirant le fer, il semblait fier de ne pas comprendre que le fer pût ne pas attirer l'aimant. Quelques-uns l'en admiraient. Mais aurait-il, quarante ans plus tôt, au début de ses profondes études, trouvé l'hypothèse contradictoire? Assurément non. La certitude, pour lui, avait précédé et créé l'évidence. Lorsque Ampère découvrit l'attraction des cou-

rants, on l'admira, c'était justice; on le déprécia, c'était inévitable. Quand on a su, disait l'un des détracteurs, que deux courants agissent sur un même aimant, n'était-il pas évident, dès lors, qu'ils agiraient l'un sur l'autre?

Ampère cherchait à comprendre, quand Arago tira deux clefs de sa poche. Toutes deux, dit-il, attirent un aimant; elles ne s'attirent pas, cependant. La fausse évidence s'évanouit.

Les principes de la Mécanique doivent être allégués avec précaution. Ils ont besoin de commentaires. Le principe des forces vives est de ce nombre. Il faut, pour avoir droit de l'appliquer, des conditions souvent passées sous silence dans des études faites trop rapidement.

Un vieux professeur m'a raconté que, il y a cinquante ans environ, un étudiant, qui déjà se croyait un maître, avait choisi pour sujet de thèse, à la Faculté des Sciences de Paris, les applications du principe des forces vives. La démonstration du principe fut la première question qu'on lui adressa; il parut fort surpris. On ne peut pas, dit-il, démontrer un axiome. Les juges, fort surpris à leur tour, lui refusèrent le diplôme.

L'étonnement serait moindre aujourd'hui. Un grand nombre de savants, instruits avec moins de peine et devenus intolérants, traiteraient volontiers d'ignorants ceux que de plus sérieuses études conduisent à faire des réserves.

C'est sur le principe des forces vives que reposent les travaux admirés auxquels on a donné le nom, fort mal choisi, de *Théorie mécanique de la chaleur*.

Le travail interne des molécules d'un corps ne dépend, dans une transformation quelconque, que de l'état initial et de l'état final. Telle est la base de la théorie. On allègue le principe des forces vives et l'on passe outre.

Le principe des forces vives ne rend l'assertion évidente qu'à la condition de fermer les yeux à des difficultés très sérieuses.

Les actions mutuelles des molécules doivent s'exercer suivant la droite qui les joint et dépendre de la seule distance. *A priori*, l'évidence est douteuse. La chaleur, dit-on, est un mouvement des molécules matérielles. L'idée est ancienne. Partout où se trouve une suffisante vitesse, disait Descartes, dans les parties des corps terrestres, il y a du feu. Sans disconvenir de l'assertion, est-il permis de voir dans ses conséquences une théorie de la chaleur?

Un corps chaud, par sa présence, échauffe les corps voisins. Il accroît donc la force vive de leurs molécules. Mais jamais on n'a vu un mouvement, par son seul voisinage, en influencer un autre; il faut que des forces interviennent. D'où viennent ces forces? La réponse n'est pas douteuse : les parties de l'éther, violemment agitées, comme dirait Descartes, sont la cause de l'action.

Les molécules matérielles agissent donc sur l'éther et l'éther sur elles. Ces actions, dont on ignore la grandeur et la loi, interviennent dans tous les phénomènes; elles semblent s'imposer dans les raisonnements. On ne les mentionne même pas. Le principe des forces vives suffit à tout.

Ces forces remplissent-elles au moins les conditions sans lesquelles on ne peut l'appliquer?

Rien *a priori* ne le rend vraisemblable.

Une bille d'ivoire tombe sur un sol de marbre, elle rebondit sans pouvoir remonter au-dessus du niveau primitif : le principe des forces vives l'interdit. La bille, en dépassant le point de départ, rendrait possible le mouvement perpétuel. L'argument semble sans réplique. Une pincée de dynamite étendue sur le lieu du choc démentirait, cependant, la théo-

rie. Comment un théorème évident peut-il être en défaut? C'est qu'après le choc, différence essentielle, le marbre demeure et la dynamite disparaît. Il est permis d'insister. De quel droit assimiler au marbre l'éther invisible et inconnu? Pourquoi n'interviendrait-il pas, comme la dynamite dans le choc, pour porter ailleurs son énergie diminuée? La quantité d'éther est infinie; il n'est pas à craindre qu'il s'épuise.

Les physiciens, depuis le commencement de ce siècle, pour reculer le terme des vérités acquises, ont rapproché leur horizon. Ils n'osent plus, prenant la Mécanique céleste pour modèle, exiger la démonstration de toutes les lois et en rattacher les perturbations à des forces dont il faut trouver le détail. On peut, sans amoindrir la Science, abandonner, pour un temps je l'espère, les régions périlleuses où la théorie restait éloignée des applications. Si de nouvelles formes de raisonnement ont excité tant d'admiration, c'est qu'elles se plient à la réalité et que les faits leur servent de contrôle et d'appui.

A ce grand avantage s'associe une imperfection. Le nombre des conditions ne doit être, en Géométrie, ni plus grand ni plus petit que celui des inconnues. Une équation de trop rend la solution incorrecte; une équation de moins la laisse indéterminée.

Les physiciens sont moins sévères. Toute vérité certaine peut devenir principe. Toute expérience bien faite peut résoudre un problème, et ils cessent de traiter une grandeur d'inconnue, dès que, par une voie quelconque, on est parvenu à la bien connaître.

C'est confondre dans une même étude l'édifice et ses fondements.

Celui qui, se plaçant au quatrième étage, se bornerait à

étudier la charpente du toit pénétrerait bien mal les secrets de la construction; s'il se borne à dire, comme c'est son droit : La base est solide, c'est un fait, je le prends pour point de départ; il se rapprochera de la méthode dont je parle.

Supposons, pour ne pas quitter les théories mécaniques, que, avant d'étudier la théorie du pendule simple, on pose deux principes :

1° La durée des petites oscillations est toujours indépendante de leur amplitude : c'est une vérité constatée par l'expérience.

2° La vitesse acquise par un point pesant qui tombe, quelle que soit la route qu'on lui impose, est proportionnelle à la racine carrée de la hauteur de chute.

Cette seconde vérité résulte des lois de la chute verticale et de l'impossibilité du mouvement perpétuel.

Ces principes étant admis, et personne ne peut les révoquer en doute, en comparant deux pendules écartés du même angle, dont les longueurs sont dans le rapport de 1 à 4, on verra immédiatement que les temps nécessaires au parcours de deux arcs homologues sont dans le rapport de 1 à 2. Les oscillations du petit pendule sont donc deux fois plus rapides, et le raisonnement généralisé montrera que la durée de l'oscillation est proportionnelle à la racine carrée de la longueur. Il suffira de mesurer la durée dans un seul cas. La théorie permettra de former pour tous les autres une Table numérique. L'expérience la confirmera.

Si le raisonnement précédent et la Table que l'on en peut déduire se rencontraient dans un Livre écrit il y a trois siècles, dans les Œuvres de Galilée par exemple, on y verrait aujourd'hui, à côté de la pénétration du grand physicien, la marque d'une science imparfaite. Si cependant, en

présence d'une telle application, un contemporain avait osé dire : Tout cela est admirable et exact, mais la théorie du pendule reste à faire, on l'aurait accusé de repousser de la Physique l'emploi des vérités de fait. Il ne faut pas les repousser, mais en réduire le nombre au minimum. Qu'importe le nombre, dira-t-on peut-être, si celles que l'on admet sont certaines? Il importe beaucoup : le principe poussé à l'extrême supprimerait toute théorie.

Nous admettons aujourd'hui comme un fait qu'un corps chaud échauffe les corps voisins en se refroidissant lui-même; que la chaleur, à une température qui dépend de la pression, évapore un liquide et ne l'échauffe plus. Il appartiendrait cependant à la théorie de prévoir ces faits, à l'expérience de les confirmer.

La haute importance des méthodes nouvelles n'est pas contestée : loin de là, c'est contre une admiration sans réserve qu'il importe de se tenir en garde. Il faut tolérer les nuages, qui portent ombre, mais aimer la lumière et la chercher toujours.

On trouvera dans ce Livre plus d'un raisonnement dont l'exactitude et la netteté, comme dans la théorie proposée plus haut pour le pendule, n'empêchent pas l'imperfection. Je me suis efforcé de n'en admettre aucun qui puisse rappeler une anecdote dont la vraisemblance est certaine.

Un calorifère brûle beaucoup de charbon. La maison, que cependant il chauffait très mal, s'écroule tout à coup. Que s'est-il passé? L'explication est aisée, répond un philosophe, fier de pouvoir démontrer en quelques minutes tous les principes de la Physique : « La force est immuable. La chaleur qui n'échauffait pas s'est transformée en travail. La chute de la muraille confirme la théorie. Il n'y a pas d'autre cause à chercher. » On cherche cependant, et l'on

découvre quelques barres de fer qui, dilatées par les conduits du calorifère, ont dérangé les pierres du mur écroulé. Le philosophe triomphe. La chaleur, il l'avait bien dit, s'est transformée en travail. Mais, dans l'explication, les barres de fer, ne lui en déplaise, auraient mérité une mention.

J'ai réuni dans ce Livre le résumé de Leçons faites au Collège de France. Les lignes qu'on vient de lire montrent dans quel esprit j'ai entrepris cet enseignement. On verra ce qu'une année de travail assidu a ajouté à ma pensée première. J'ai étudié avec soin toutes les théories que j'avais à exposer, mais je n'ai cherché à rendre clair que ce qui l'était à mes yeux. Telle est la cause des lacunes qui subsistent.

Si j'ai groupé les explications principales autour de trois noms dont le temps a consacré la gloire : Sadi Carnot, Mayer et Clausius, je n'ai pas voulu, dans une œuvre récente encore, chercher la tâche et faire la part de chacun. Les meilleurs juges sont divisés avec passion. L'omission de certains noms sur lesquels on ne se partage pas, celui de Sir William Thomson particulièrement, montre suffisamment ce parti pris de ne pas écrire l'histoire de la théorie nouvelle.

J. BERTRAND.

15 août 1887.

TABLE DES MATIÈRES.

CHAPITRE II.

LES IDÉES DE SADI CARNOT.

CHAPITRE III.

LES IDÉES DE ROBERT MAYER.

CHAPITRE IV.

THÉORÈME DE CARNOT.

CHAPITRE V.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES.

CHAPITRE VI.

FONCTIONS CARACTÉRISTIQUES.

CHAPITRE VII.

QUELQUES THÉORÈMES.

CHAPITRE VIII.

QUELQUES PROBLÈMES.

CHAPITRE IX.

QUELQUES APPLICATIONS.

CHAPITRE X.

LA CONDENSATION PENDANT LA DÉTENTE.

CHAPITRE XI.

CYCLE DE LA VAPEUR ET DIAGRAMMES DES MACHINES.

CHAPITRE XII.

LES CYCLES NON RÉVERSIBLES.

CHAPITRE XIII.

TRAVAIL DE L'ÉLECTRICITÉ.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

THERMODYNAMIQUE.

CHAPITRE I.

LES GAZ PARFAITS.

1. Un changement de température accompagne dans les gaz un changement de volume. — 2. Le calorique spécifique est, pour cette raison, indéterminé. — 3. Expression algébrique des lois de Mariotte et de Gay-Lussac; introduction de la température absolue. — 4. Caloriques spécifiques à volume constant et à pression constante. — 5. Le second est le plus grand des deux. — 6. Le nombre des caloriques spécifiques est infini; ils peuvent prendre, pour un même gaz, toutes les valeurs, sans exception, de $-\infty$ à $+\infty$. — 7. Représentation géométrique de la démonstration. — 8. Existe-t-il un calorique spécifique absolu? — 9. Quantité de chaleur nécessaire à un changement infiniment petit. — 10. La démonstration repose sur une hypothèse; cette hypothèse est contredite par la formule obtenue dans le cas où les caloriques spécifiques sont constants. — 11. Étude de l'hypothèse dans un cas simple. — 12. Conditions pour que l'hypothèse soit exacte. — 13. Démonstration de la formule indépendamment de toute hypothèse. — 14. Introduction de l'accroissement de température; expression du travail qui accompagne un changement infiniment petit. — 15. Démonstration de l'expression du travail. — 16. Le travail, pour un cycle fermé, est proportionnel à la chaleur dépensée. — 17. L'énergie totale d'un gaz est proportionnelle à la température absolue. — 18. Calcul direct du travail par la détermination des lignes que l'on nomme *adiabatiques*. — 19. Expression de la température d'un gaz comprimé, en fonction du volume ou de la pression. — 20. Détermination du rapport des caloriques spécifiques. — 21. Introduction de ce rapport dans l'expression de la vitesse du son. — 22. Limite de la quantité de chaleur que l'on peut, sous une pression donnée, communiquer à 1^{mc} d'air. — 23. Machines à air chaud. — 24. Calcul du travail d'un gaz pendant le parcours d'un cycle de Carnot. — 25. Généralisation du résultat obtenu. — 26. Rendement maximum d'une machine à air. — 27. Périodes de chaleur enlevée ou donnée à l'air.

1. Le changement de température occasionné dans les gaz par le changement de volume, écrivait Sadi Carnot en 1824, peut être regardé comme un des faits importants de la Physique. Cette remarque est peut-être aujourd'hui, dans un écrit justement

admiré, une des preuves les moins contestables du génie pénétrant de l'auteur.

Les mots cependant sont mal choisis. La cause de l'échauffement, quand on comprime un gaz, n'est pas la diminution du volume. Carnot ne l'ignorait pas, car il ajoute :

« La dénomination de calorique dû au changement de *volume* n'implique pas que le calorique appartienne au volume ; on pourrait, tout aussi bien, dire calorique dû au changement de *pression.* »

Cela ne serait pas mieux dit. Le changement de température, personne alors n'en avait la pensée, est dû au travail dépensé pour comprimer le gaz, ou produit par son expansion.

2. Il importe surtout de remarquer la possibilité d'échauffer un gaz sans lui communiquer de chaleur. L'indétermination du mot *calorique spécifique* en est la conséquence.

Le calorique spécifique d'un corps est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température de 1^{kg} de ce corps. Puisque l'échauffement peut résulter soit de la compression, soit de l'influence d'un corps chaud, la part de chacune des causes n'est pas déterminée quand on connaît la somme de leurs effets.

3. Le volume d'un poids donné de gaz est lié à la température et à la pression par l'équation

$$pv = m\mathrm{R}(273 + t), \tag{1}$$

qui traduit les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, presque rigoureusement exactes, l'une et l'autre, quand on n'approche pas du point de liquéfaction.

R est une constante déterminée pour chaque gaz; m le poids du gaz; t la température comptée en degrés du thermomètre à air centigrade; p la pression exprimée en kilogrammes par mètre carré; v le volume en mètres cubes.

Pour simplifier la formule, on pose souvent

$$273 + t = T;$$

T a été nommé la température absolue. L'expression est sans importance, mais l'emploi de la lettre T simplifie les formules. La relation (1) devient, en l'appliquant à 1^{kg} de gaz,

$$pv = RT. \tag{2}$$

Nous continuerons à désigner par t la température comptée à partir du zéro fourni par la glace fondante; t et T paraîtront quelquefois dans les mêmes formules : leur différence est constante et les différentielles sont égales.

4. Pour définir le calorique spécifique d'un gaz, comme celui d'ailleurs de tout autre corps, il faut dire dans quelles circonstances se produit l'échauffement.

Nous désignerons par k le calorique spécifique à volume constant d'un gaz : $k\,dt$ sera alors, par définition, la quantité de chaleur nécessaire pour accroître de dt, sans changer le volume, la température de 1^{kg} de gaz. On dit quelquefois : Le calorique spécifique d'un corps, à volume constant, est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de $1°$, sans changer le volume, la température de 1^{kg} du corps. Les deux définitions seraient équivalentes si k était constant; mais il est inutile d'introduire une hypothèse qui, sans s'éloigner beaucoup de la vérité, n'est pas rigoureusement exacte.

5. Nous désignerons par k' le calorique spécifique à pression constante. $k'\,dt$ sera alors, par définition, la quantité de chaleur nécessaire pour élever de dt la température de 1^{kg} du gaz, en laissant la pression constante.

Le calorique spécifique à pression constante est plus grand que le calorique spécifique à volume constant. Lorsque le gaz s'échauffe, en effet, sous pression constante, il se dilate. Cette dilatation tend à le refroidir, et, pour obtenir le même accroissement de température, il faut dépenser plus de chaleur.

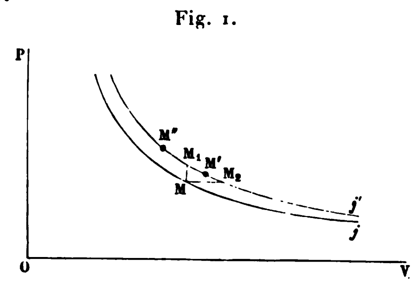
Le rapport $\frac{k'}{k}$ des deux caloriques spécifiques est égal, pour l'air, à 1,41 ; il varie peu avec la nature du gaz. La différence $k' - k$ change, au contraire, et semble proportionnelle à la densité. Elle serait exprimée par un nombre à peu près constant si, au lieu de rapporter le calorique spécifique à l'unité de poids, on le rapportait à l'unité de volume, considérée, bien entendu, pour les divers gaz, à une température et sous une pression données.

6. Le nombre des caloriques spécifiques est infini. Si l'on désigne par $k''dt$ la quantité de chaleur nécessaire pour accroître de dt la température de 1^{kg} de gaz, k'' peut recevoir toutes les valeurs, sans exception, depuis $-\infty$ jusqu'à $+\infty$.

La quantité de chaleur qu'il faut fournir à un gaz, pendant qu'il accomplit un changement bien défini, est parfaitement déterminée; mais le changement n'est pas défini quand on donne l'accroissement de la température. Trois éléments peuvent varier : le volume, la température et la pression. Il existe entre eux une seule relation nécessaire; on peut donc en choisir deux arbitrairement. Quand on se borne à dire : la température a reçu l'accroissement dt, le changement du volume reste arbitraire et il influe sur la quantité de chaleur à fournir.

7. Une représentation géométrique rendra la remarque plus évidente encore.

Fig. 1.



Définissons l'état de 1^{kg} de gaz par le point dont l'abscisse est égale au volume et l'ordonnée à la pression, la température étant déterminée par l'équation (2). Les points auxquels correspond

une température donnée sont sur une hyperbole, puisque le produit pv de l'abscisse par l'ordonnée, égal à RT, est constant avec T. Ces lignes de température constante se nomment *isothermes*. La quantité de chaleur nécessaire pour accroître la température de dt est celle qu'il faut donner au gaz pour faire passer le point indicateur, d'une position M (*fig.* 1), sur la ligne isotherme j, lieu des points pour lesquels la température est t, à un point M de la ligne j' qui correspond à $t + dt$.

Cette quantité de chaleur, pour une position donnée de M, dépend du choix de M'. Zéro est une des valeurs possibles. La compression, en effet, échauffe le gaz et l'on pourrait, par une action mécanique, sans communiquer de chaleur, accroître la température. Le point indicateur passerait alors de la position M à une position M'' située sur la ligne j', et dont l'abscisse est moindre que M.

Si l'abscisse du point indicateur, toujours transporté sur la ligne j', est moindre que celle de M'', la quantité de chaleur à fournir sera négative. La compression étant plus grande, en effet, que celle qui accroît la température de dt, l'échauffement du gaz, par le seul fait de cette compression, serait plus grand que dt; et, pour ramener le point indicateur sur la ligne j', il faut lui enlever de la chaleur.

Si le point indicateur se transporte de M en M_2, la pression restant constante, la quantité de chaleur à fournir est $k'dt$. S'il se transporte en M_1, le volume restant constant, cette quantité est $k\,dt$.

Si l'on nomme *calorique spécifique* le rapport de la quantité de chaleur dQ communiquée à 1^{kg} de gaz à l'accroissement dt de la température, ce rapport, d'après les explications précédentes, peut être égal à zéro. Il peut aussi devenir infini.

Supposons, en effet, la température invariable. La pression peut changer aussi bien que le volume; il suffit, d'après la loi de Mariotte, que leur produit reste constant. Le dénominateur dt de la fraction $\frac{dQ}{dt}$ est, dans le cas supposé, égal à zéro; le numérateur dQ

ne l'est pas. Si le gaz se dilate, en effet, il faut, pour empêcher le refroidissement, lui communiquer de la chaleur, et, si on le comprime, lui en enlever pour combattre l'échauffement; $\frac{dQ}{dt}$, dans le premier cas, est donc égal à $+\infty$, et à $-\infty$ dans le second. Le calorique spécifique *à température constante* est infini. Le calorique spécifique étant, par définition, la quantité de chaleur nécessaire pour accroître la température, il cesse d'exister quand celle-ci est constante. L'assertion se rapporte à un cas limite : quand le déplacement du point indicateur est de plus en plus rapproché d'un arc de courbe isotherme, la quantité de chaleur dépensée devient de plus en plus grande, par rapport à l'accroissement de température.

8. Existe-t-il un calorique spécifique absolu? On entendrait par là la quantité de chaleur qui sert *uniquement* à échauffer, en la séparant, par la pensée, de celle qui se rattache au changement de volume, mais non de celle-là seulement. L'échauffement, en général, est accompagné d'un travail interne, petit pour les gaz, considérable pour les corps solides. Ce travail, lors même que le volume ne change pas, influe sur les phénomènes thermiques. La chaleur nécessaire pour l'accomplir doit être exclue dans l'évaluation du calorique spécifique absolu.

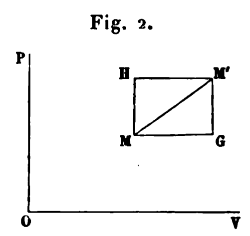
Comment, cependant, séparer l'accroissement de température de tous les phénomènes qui l'accompagnent? La prétention rappelle ce personnage de l'antiquité qui, s'étant engagé à boire la mer et n'ayant rien promis pour les fleuves, exigea qu'avant l'épreuve on les empêchât de verser leurs eaux.

D'illustres physiciens, cependant, parlent d'un calorique absolu et le définissent, mais sans le mesurer et sans en faire usage.

9. Il importe de connaître la quantité de chaleur dQ correspondant à un accroissement infiniment petit dv du volume v et à un accroissement dp de la pression p. Le poids du gaz considéré est toujours supposé égal à 1^{kg}.

Soient (*fig.* 2) M le point indicateur de l'état initial ayant pour coordonnées le volume v et la pression p; M′ le point dont les coordonnées sont $v + dv$ et $p + dp$.

Fig. 2.



Considérons le triangle MGM′, dont MM′ est l'hypoténuse et dont les côtés MG et M′G, parallèles aux axes de coordonnées, sont égaux, le premier à dv, le second à dp.

Le point indicateur de l'état du gaz peut se transporter de M en M′, en décrivant la ligne MG, puis la ligne GM′; le volume, dans le premier trajet, s'accroît de dv sans changement de pression; la pression, dans le second, s'accroît de dp sans changement de volume. Si dt_1 et dt_2 sont les accroissements de température correspondant à ces deux changements, la quantité de chaleur à fournir, pendant le trajet MGM′, sera

$$k' \, dt_1 + k \, dt_2,$$

k désignant, comme il a été convenu, le calorique spécifique à volume constant et k' le calorique spécifique à pression constante; dt_1 et dt_2 sont connus par l'équation

$$pv = \mathrm{RT}.$$

Successivement différentiée par rapport à p et par rapport à v, elle donne

$$dt_1 = \frac{p \, dv}{\mathrm{R}},$$

$$dt_2 = \frac{v \, dp}{\mathrm{R}}.$$

La quantité de chaleur $d\mathrm{Q}$ dépensée quand les deux changements

s'accomplissent successivement est donc

$$(3) \qquad dQ = \frac{kv\,dp}{R} + \frac{k'p\,dv}{R}.$$

10. Un doute reste possible, il doit être levé. Est-il permis de remplacer le déplacement MM' par le trajet MGM', qui réunit les mêmes extrémités? La chaleur qu'il faut fournir, et que nous calculons, dépend-elle seulement de l'état initial et de l'état final? On l'a cru pendant longtemps. Il n'en est rien pourtant, et la découverte de l'influence exercée par la série des états intermédiaires a été le point de départ d'une théorie nouvelle.

Le principe admis dans la démonstration de la formule (3) n'est pas exact, en général. Commençons par en donner la preuve.

La formule obtenue

$$dQ = \frac{kv\,dp}{R} + \frac{k'p\,dv}{R}$$

suffit, si l'on y regarde k et k' comme des constantes, pour condamner le raisonnement qui y a conduit. La formule, sans impliquer contradiction, est en désaccord avec le principe admis dans sa démonstration. En supposant, en effet, que la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer le point indicateur de M en M' est déterminée lorsque ces points sont donnés, nous supposons qu'à chacun d'eux corresponde une quantité déterminée de chaleur contenue dans le corps; nous la désignons par la lettre Q. Or le second membre de l'équation (3), si l'on y regarde k et k' comme des constantes, n'est la différentielle d'aucune fonction de p et de v, et la fonction Q ne peut exister. La fonction Q, si elle pouvait s'exprimer en fonction de p et de v, aurait pour dérivée, par rapport à v, la valeur de $\frac{dQ}{dv}$ quand on suppose $dp = 0$,

$$\frac{dQ}{dv} = \frac{k'p}{R},$$

et l'on en conclurait

$$Q = \frac{k'pv}{R} + F(p),$$

$F(p)$ étant indépendant de v. La différentielle totale dQ serait alors

$$dQ = \frac{k'p\,dv}{R} + \frac{k'v\,dp}{R} + F'(p)\,dp.$$

L'accord avec l'expression (3) exige

$$\frac{k'v}{R} + F'(p) = \frac{kv}{R};$$

par conséquent,

$$F'(p) = \frac{k-k'}{R}v,$$

équation impossible, car p et v peuvent être choisis indépendamment l'un de l'autre. Nous devons conclure, non que l'équation (3) est inexacte, mais qu'on ne peut y regarder k et k' comme des constantes, sans renoncer au principe sur lequel la démonstration est fondée.

11. L'étude directe d'un cas très simple met en évidence l'influence exercée sur la quantité de chaleur dépensée par la manière d'accomplir une même transformation de température, de volume et de pression.

Soient p_0 et v_0 la pression et le volume de 1^{kg} de gaz au commencement et p_1, v_1 la pression et le volume à la fin de l'opération.

Le passage d'un état à l'autre peut s'accomplir d'un nombre infini de manières; il suffit d'en étudier deux pour constater qu'elles n'exigent pas la même quantité de chaleur.

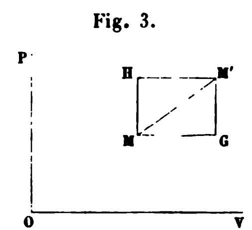
Nous choisirons les deux suivantes :

Première transformation. — On changera d'abord la pression p_0 en p_1, sans changer le volume v_0; puis le volume v_0 en v_1, sans changer la pression p_1.

Seconde transformation. — On changera le volume v_0 en v_1, sans changer la pression p_0; puis ensuite la pression p_0 en p_1, sans changer le volume v_1.

Dans la première transformation, le point indicateur parcourt le chemin MHM′, et dans la seconde, le chemin MGM′ (*fig.* 3).

Fig. 3.



La quantité de chaleur à fournir dans le premier trajet MHM′ se compose de deux parties : pour faire passer le point indicateur de M en H, *à volume constant,* il faut fournir au gaz une quantité de chaleur égale au produit du calorique spécifique k par l'accroissement de température; cet accroissement, déduit de la formule (2), est

$$\frac{p_1 v_0}{R} - \frac{p_0 v_0}{R}.$$

Pour faire passer ensuite le point indicateur de H en M′, la *pression restant constante,* il faut une quantité de chaleur égale au produit du calorique spécifique k' par la variation de température. Cet accroissement est

$$\frac{p_1 v_1}{R} - \frac{p_1 v_0}{R}.$$

La quantité de chaleur à fournir, pendant que le gaz accomplit le trajet MHM′, est donc

$$\frac{k v_0(p_1 - p_0) + k' p_1(v_1 - v_0)}{R}.$$

On trouvera de même, pour la quantité de chaleur à fournir dans l'accomplissement de la transformation MGM′,

$$\frac{k' p_0(v_1 - v_0) + k v_1(p_1 - p_0)}{R}.$$

La différence des deux quantités de chaleur

$$\frac{k'-k}{R}(p_1-p_0)(v_1-v_0)$$

est proportionnelle à la surface du rectangle MGM'H.

12. Ce résultat a été obtenu, il ne faut pas l'oublier, en supposant les deux caloriques spécifiques constants. L'ensemble des expériences autorise cette hypothèse, sans qu'aucune mesure directe l'ait imposée.

Il est naturel de se demander ce que devraient être ces deux caloriques spécifiques, pour qu'il fût permis de regarder la quantité de chaleur nécessaire à une transformation comme déterminée par la seule connaissance de l'état initial et de l'état final.

La formule (3) obtenue (9)

$$dQ = kv\,dp + k'p\,dv$$

serait alors rigoureusement démontrée. Elle est exacte, nous le verrons, dans tous les cas; mais la démonstration n'en est pas encore rigoureuse : elle le deviendrait par l'hypothèse que nous étudions. dQ doit être, c'est la supposition dont nous voulons suivre les conséquences, la différentielle d'une fonction déterminée, représentant la *quantité totale de chaleur contenue dans le corps*. Le second membre de la formule (3) doit donc être une différentielle exacte. La condition nécessaire et suffisante est, d'après les règles du Calcul différentiel,

$$\frac{dkv}{dv} = \frac{dk'p}{dp},$$

c'est-à-dire

$$v\frac{dk}{dv} + k = p\frac{dk'}{dp} + k'.$$

Cette équation n'est pas satisfaite lorsque k et k' sont constants; mais, si on les considère comme des fonctions inconnues de p et de v, elle admet un nombre infini de solutions.

Parmi ces solutions, il en est une dont l'importance historique exige qu'on la mentionne.

Supposons la différence $k' - k$ constante et désignons-la par G : les dérivées de k et celles de k' seront égales, et l'équation deviendra

$$v\frac{dk}{dv} - p\frac{dk}{dp} = G;$$

elle a pour intégrale

$$k = G\,lv + F(pv), \tag{4}$$

$F(pv)$ désignant une fonction arbitraire du produit pv et, par conséquent, de la température T.

Si donc, pour une même température, les deux caloriques spécifiques, dont la différence est supposée constante, croissaient proportionnellement au logarithme du volume, il serait permis, sans craindre aucune contradiction purement logique, de regarder le calorique comme une substance dont la présence en quantité plus ou moins grande détermine l'état thermique du corps. Si l'on acceptait cette hypothèse, que l'ensemble des faits a condamnée, il serait aisé de calculer la quantité Q de chaleur contenue dans un gaz.

Nous aurions, en remplaçant, pour la facilité des intégrations, la fonction $F(pv)$ par $\varphi'(pv)$,

$$k = G\,lv + \varphi'(pv),$$
$$k' = k + G = G + G\,lv + \varphi'(pv),$$
$$dQ = k\frac{v\,dp}{R} + k'\frac{p\,dv}{R} = \frac{\varphi'(pv)}{R}(v\,dp + p\,dv) + \frac{G\,p\,dv}{R} + \frac{G\,lv}{R}(v\,dp + p\,dv).$$

On en déduit, en intégrant,

$$Q = \frac{\varphi(pv)}{R} + \frac{G\,lv}{R}pv,$$

que l'on peut écrire

$$Q = \psi(T) + GT\,lv. \tag{5}$$

Les hypothèses faites laissent indéterminée la fonction $\psi(T)$ de la température.

Carnot, dans le travail mémorable dont l'importance a été si grande, regardait le calorique comme une substance. Il admettait, par une conséquence nécessaire, que les caloriques spécifiques d'un gaz croissaient proportionnellement au logarithme du volume. Toutes les parties de sa théorie étaient logiquement enchaînées. Aucun raisonnement, sans l'intervention d'expériences précises, ne pouvait en démontrer l'inexactitude.

13. Revenons au problème fondamental. La démonstration donnée (9) de l'équation

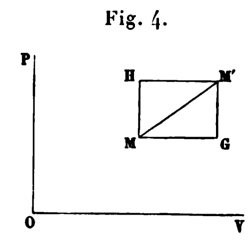
$$dQ = \frac{kv\,dp}{R} + \frac{k'p\,dv}{R}$$

ne serait rigourense que si la variation des caloriques spécifiques suivait une loi que nous ne pouvons admettre.

dQ représente la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer 1^{kg} de gaz de la pression p et du volume v à la pression $p + dp$ et au volume $v + dv$. Nous avons admis, pour calculer dQ, que, si les deux changements, au lieu d'être simultanés, sont successifs, la dépense de chaleur restera la même. Lorsque le changement est de grandeur finie, cette substitution n'est pas permise; mais l'erreur commise, lorsque dp et dv sont infiniment petits, est un infiniment petit du second ordre.

Le trajet MM' a été remplacé (11) par MGM', qui exige une moindre quantité de chaleur. Dans la transformation MM', en effet, la pression est plus grande à volume égal, ainsi que le

Fig. 4.



montre la *fig.* 4; le travail accompli par la dilatation du gaz est donc plus grand, et ce plus grand travail exige une plus

grande dépense de chaleur. Si, au trajet MM′, nous avions substitué MHM′, en accroissant d'abord la pression, ensuite le volume, la quantité de chaleur, par une raison contraire, aurait été plus grande que pour MM′. La quantité de chaleur dQ nécessaire pour l'accomplissement du changement représenté par MM′ est donc comprise entre celles qui correspondent à MGM′ et à MHM′; elle diffère de chacune d'elles moins que celles-ci ne diffèrent entre elles, et l'erreur commise en traitant ces quantités comme égales est moindre que la différence obtenue (11), qui, proportionnelle au rectangle MGM′H, est infiniment petite du second ordre.

La formule (3)

$$dQ = \frac{kv\,dp + k'p\,dv}{R}$$

est démontrée. Elle ne suppose nullement que k et k' soient constants.

Le calcul de la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un gaz pendant un changement infiniment petit et la désignation de cette quantité sous la forme d'une différentielle dQ n'impliquent nullement l'existence d'une fonction Q, qui représenterait la quantité de chaleur contenue dans le gaz. C'est ainsi que, dans les études géométriques, la différentielle ds d'un arc de courbe est introduite dans les raisonnements, sans que l'on admette pour cela qu'une même fonction S puisse représenter, pour toutes les courbes, la longueur d'un arc en fonction des coordonnées extrêmes.

14. La formule (3)

$$dQ = \frac{kv\,dp + k'p\,dv}{R}$$

peut se transformer par l'introduction de l'accroissement de température dt. On a (3)

$$pv = RT;$$

on en déduit par la différentiation

$$dt = \frac{p\,dv + v\,dp}{R}.$$

En éliminant successivement dp et dv, à l'aide de cette relation, on a

$$dQ = k\,dt + \frac{k' - k}{R}\,p\,dv, \tag{6}$$

$$dQ = k'\,dt + \frac{k - k'}{R}\,v\,dp. \tag{7}$$

La formule (6) exprime un théorème important : le premier terme $k\,dt$ est la quantité de chaleur nécessaire pour produire l'échauffement à volume constant; le second, $\frac{k'-k}{R}p\,dv$, positif ou négatif suivant que le volume augmente ou diminue, est proportionnel au travail produit par la dilatation du gaz ou dépensé pour le comprimer.

15. L'interprétation du produit $p\,dv$ doit être rendue plus évidente. Supposons le gaz renfermé dans un cylindre fermé par un piston mobile de surface S. La pression étant p, le gaz exercera sur la surface S une force pS. Le piston s'élevant d'une quantité dh, le travail produit sera le produit de la force pS par le chemin parcouru dh, égal évidemment au produit de la pression p par l'accroissement Sdh du volume.

Le théorème n'est pas borné au cas où le gaz enfermé dans un cylindre agit sur un piston mobile. Quelle que soit la forme du vase, si le volume change, la surface se déplace. Le travail exercé sur un élément $d\varpi$ est le produit de la pression $p\,d\varpi$ exercée sur cet élément par le chemin ε parcouru par lui dans le sens de la normale, qui est la direction de la pression; et l'intégrale $\int p\,d\varpi\,\varepsilon$, égale à $p\int \varepsilon\,d\varpi$, représente le produit de la pression p par la variation du volume. Il est évident que si l'élément $d\varpi$ se déplace en se dirigeant vers l'intérieur du volume, le travail $\varepsilon\,d\varpi$ est exercé sur le gaz au lieu de l'être par lui; ε doit être considéré comme négatif et l'intégrale $\int \varepsilon\,d\varpi$ est la diminution du volume.

16. *Étude d'un cycle fermé.* — Lorsqu'un gaz, après avoir changé de volume, de température et de pression, reprend son état initial, on dit qu'il a parcouru un cycle fermé.

On a longtemps regardé comme évidemment nulle la somme des quantités de chaleur communiquées à un gaz pendant le parcours d'un cycle. Puisque le gaz, disait-on, reprend son état initial, il contient à la fin *la même quantité de chaleur* qu'au commencement, et toute celle qu'on lui a communiquée a dû nécessairement lui être enlevée ensuite. Aucun physicien aujourd'hui n'accepterait un tel raisonnement. Quand on refuse de considérer la chaleur comme une substance, l'argument n'a plus aucun sens.

La formule (6) obtenue (**14**)

$$dQ = k\,dt + \frac{k'-k}{R} p\,dv$$

permet de calculer, en supposant k et k' constants, la quantité totale de chaleur qu'il faut fournir à 1^{kg} de gaz pendant le parcours d'un cycle fermé.

Cette quantité de chaleur est l'intégrale de la différentielle dQ, prise pour tous les éléments du cycle. La relation qui lie p à v et, par conséquent, à t, étant donnée, il n'y a pas lieu de se demander si l'expression est intégrable. Quand une seule variable est indépendante, l'intégration est toujours possible.

k étant supposé constant, l'intégrale du terme $k\,dt$ est nulle, puisque la valeur finale de t est égale à la valeur initiale. On a donc

$$Q = \frac{k'-k}{R} \int p\,dv.$$

L'intégrale $\int p\,dv$ peut recevoir deux interprétations remarquables :

Elle représente le travail total effectué par le gaz ;

Elle représente aussi l'aire de la courbe fermée parcourue par le point indicateur.

Nous avons vu (**15**) que le travail correspondant à un changement infiniment petit du gaz est représenté par $p\,dv$. L'intégrale $\int p\,dv$ représente donc l'excès des travaux positifs, correspondant à l'augmentation du volume, sur les travaux négatifs qui ne peuvent manquer d'exister, puisque le volume final est égal au volume initial. Le travail positif est celui qu'accomplit le gaz

en se dilatant, et le travail négatif, celui que l'on accomplit en le comprimant. La somme peut être négative; dans ce cas, l'intégrale de dQ est négative, il faut enlever de la chaleur pour revenir à l'état primitif.

Un même cycle peut être parcouru dans deux sens différents; la somme des valeurs de $p\,dv$, par conséquent la quantité totale de chaleur à fournir, prend, dans les deux cas, des valeurs égales et de signes contraires. Pour le cycle indiqué sur la *fig.* 5,

Fig. 5.

par exemple, le parcours dans le sens indiqué par la flèche correspond à un travail positif, puisque, pour une même valeur de v, l'ordonnée du point M_1, qui correspond à une valeur positive de dv, est plus grande que celle de M_2, qui correspond à une valeur négative.

p désignant l'ordonnée et v l'abscisse d'un point du cycle, l'intégrale $\int p\,dv$ représente la surface de la courbe, prise positivement ou négativement, suivant le sens dans lequel elle est parcourue. Aucune explication n'est nécessaire sur ce point bien connu.

17. *Énergie totale d'un gaz.* — Cherchons la quantité de travail que peut accomplir un gaz qui se détend, sans qu'on lui communique ou lui enlève de chaleur. Si l'on n'ajoutait pas cette condition, ou quelque autre qui précisât le phénomène, le problème serait indéterminé. Si, par exemple, on maintient la température constante, le produit pv aura, d'après la loi de Mariotte, la valeur constante RT; on aura

$$\int p\,dv = \mathrm{RT}\int \frac{dv}{v} = \mathrm{RT}[l(v_1) - l(v_0)],$$

v_1 étant le volume final qui peut grandir indéfiniment. Le travail que peut produire la dilatation d'un gaz, si l'on empêche le refroidissement, est infini.

Si l'on ne fournit ni n'enlève de chaleur, la quantité désignée par dQ (14) sera égale à zéro, et l'on aura

$$dQ = k\,dt + \frac{k'-k}{R}\,p\,dv = 0.$$

On en déduit par l'intégration, en nommant T_0 la température initiale et T_f la température finale,

$$k(T_f - T_0) + \frac{k'-k}{R}\int p\,dv = 0,$$

$$\int p\,dv = \frac{kR}{k'-k}(T_0 - T_f).$$

Le travail accompli $\int p\,dv$ est proportionnel à l'abaissement de température $(T_0 - T_f)$. La limite supérieure du travail possible, qui, évidemment, ne peut être atteinte, serait, en supposant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, sur lesquelles la théorie est fondée, applicables jusqu'à la température $T_f = 0$,

$$\frac{kR}{k'-k}T_0.$$

Le travail que peut produire 1^{kg} de gaz par la détente est proportionnel à sa *température absolue*.

18. Le résultat précédent semble condamner l'emploi de l'air comprimé comme force motrice. Si la compression n'ajoute rien à la puissance de travail qui réside dans le gaz, on fait pour la produire une inutile dépense.

La réponse est facile : la compression du gaz n'ajoute rien à la puissance de travail, mais elle permet de l'utiliser. En calculant la totalité du travail possible, nous avons supposé le gaz enfermé dans un cylindre et poussant un piston sur lequel s'exerce une contre-pression moindre que la pression du gaz. La pression atmosphérique, agissant sur la face opposée, si l'on

n'opère pas dans le vide, arrêterait l'opération à partir du moment où les deux pressions seraient égales.

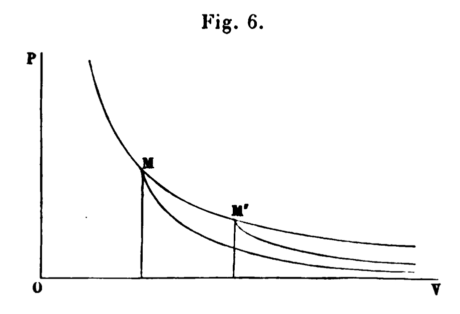
Un doute peut subsister et doit être éclairci. Ne semble-t-il pas étrange, en écartant même les difficultés d'exécution, qu'un gaz dont la force élastique est accrue par la compression ne puisse pas, à température égale, produire une plus grande quantité de travail?

Représentons géométriquement les données du problème : l'état de 1^{kg} de gaz est représenté par le point M (*fig.* 6), dont les coordonnées sont le volume v et la pression p.

L'état d'un autre kilogramme est représenté par le point M′, situé sur la même ligne isotherme. Le produit pv est égal à $p'v'$.

Si, pendant la détente de ces deux gaz, la température restait constante, le travail produit par le premier, dont le volume initial est moindre, serait évidemment le plus grand.

Fig. 6.



Les travaux, d'ailleurs (17), seraient l'un et l'autre infinis ; mais le travail refroidit, et le gaz comprimé produisant au début plus de travail, sa température s'abaissera plus rapidement. Les points indicateurs parcourront deux courbes, telles que celles indiquées sur la figure, et l'égalité des aires, qui représentent le travail total, n'a rien qui soit contraire à l'évidence. Le calcul seul peut prononcer.

Il importe, non seulement pour faire une vérification, mais pour connaître mieux un phénomène de grande importance, de chercher l'équation de ces courbes, auxquelles on a donné le nom de *courbes*

adiabatiques. Elles sont le lieu parcouru par le point indicateur d'un gaz qui se détend sans qu'on lui communique de chaleur et sans qu'on lui en enlève.

La quantité de chaleur communiquée au gaz (13) étant

$$dQ = \frac{kv\,dp + k'p\,dv}{R},$$

l'équation différentielle d'une courbe adiabatique est

$$o = kv\,dp + k'p\,dv;$$

elle devient, si l'on divise les deux membres par pv

$$k\frac{dp}{p} + k'\frac{dv}{v} = o;$$

l'intégrale est

$$klp + k'lv = \text{const.},$$

équivalente à

$$p^k v^{k'} = \text{const}\ .$$

c'est l'équation générale des lignes adiabatiques.

En désignant par G une constante, on en déduit

$$p = Gv^{-\frac{k}{k}},$$

$$\int p\,dv = G\left[v^{1-\frac{k'}{k}}\right]\frac{k}{k-k'}$$

et, en prenant pour limite $v = v_0$ et $v = \infty$, remarquant que l'exposant de v est négatif,

$$\int_{v_0}^{\infty} p\,dv = Gv_0^{1-\frac{k'}{k}}\frac{k}{k'-k};$$

mais on a

$$G = p_0 v_0^{\frac{k'}{k}}$$

et, par conséquent,

$$\int_{v_0}^{\infty} p\,dv = p_0 v_0, \qquad \frac{k}{k'-k} = \frac{kRT_0}{k'-k}.$$

ce qui s'accorde avec le résultat obtenu (17), puisque nous supposons $T_f = 0$.

19. Le gaz auquel on ne communique ni n'enlève de chaleur se refroidit quand il se dilate et s'échauffe quand on le comprime. Il importe de connaître la loi de ces changements de température en fonction du volume ou de la pression du gaz.

Les expressions trouvées (14) pour exprimer la quantité de chaleur dQ, que nous supposons ici égale à zéro, donnent les équations équivalentes

$$0 = k\,dt + \frac{k'-k}{R}\,p\,dv,$$

$$0 = k'\,dt - \frac{k'-k}{R}\,v\,dp.$$

Si l'on divise chacune d'elles par la température absolue T, en remarquant que $T = \frac{pv}{R}$, elles deviennent

$$0 = k\frac{dt}{T} + (k'-k)\frac{dv}{v},$$

$$0 = k'\frac{dt}{T} - (k'-k)\frac{dp}{p};$$

elles ont pour intégrales

$$T^k v^{k'-k} = \text{const.},$$

$$\frac{T^{k'}}{p^{k'-k}} = \text{const.}$$

ou, en déterminant les constantes par la condition que, pour $T = T_0$, on ait $p = p_0$, $v = v_0$,

$$T = T_0\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\frac{k'-k}{k}}, \tag{8}$$

$$T = T_0\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{k'-k}{k'}}. \tag{9}$$

Ces formules permettent de calculer l'accroissement ou l'abaissement de température résultant d'une compression ou d'une dilatation connue.

En supposant pour l'air

$$k = 0,1685,$$
$$k' = 1,41\,k = 0,2291,$$
$$R = 29,27.$$

on a formé les Tableaux suivants. Le premier donne les valeurs de la température de 1^{kg} d'air qui, primitivement à la température de 20°, $T = 293$, se détend depuis la pression initiale, égale à un nombre donné d'atmosphères, jusqu'au moment où la pression est réduite à 1^{atm} seulement. La deuxième colonne indique la température finale. La troisième colonne donne le volume final déduit de l'équation $pv = RT$; le mètre cube est pris pour unité. La quatrième colonne indique le travail produit par la détente; il est égal (17) à l'abaissement de température multiplié par $\frac{kR}{k'-k}$.

Dilatation de l'air.

PRESSIONS en atmosphères.	TEMPÉRATURE finale.	VOLUME final.	TRAVAIL produit.
2	239,48	0,6783	3839,56
3	212,82	0,6028	5751,81
4	195,73	0,5544	6977,83
5	183,00	0,5184	7860,02
6	173,95	0,4927	8541,22
7	166,32	0,4711	9088,20
8	159,61	0,4531	9543,28
9	154,59	0,4379	9930,19
10	149,92	0,4247	10264,61
11	145,82	0,4130	10559,00
12	142,18	0,4027	10821,00
13	138,90	0,3934	11055,71
14	135,94	0,3850	11268,18
15	133,24	0,3774	11462,71
16	130,75	0,3704	11640,00
17	128,47	0,3639	11804,36
18	126,35	0,3579	11956,56
19	124,38	0,3523	12098,00
20	122,54	0,3471	12230,05

Le Tableau suivant donne la température de 1^{kg} d'air dont, la température initiale étant 20°, T = 293, on a réduit le volume, par la compression, à une fraction de la valeur primitive indiquée dans la première colonne. La troisième colonne indique la pression finale exprimée en millimètres de mercure, et la quatrième le travail dépensé, calculé, comme dans le cas précédent, par la formule trouvée (17); la cinquième, la pression indiquée par la loi de Mariotte si, pour une même réduction du volume, la température était constante.

Compression de l'air.

V.	T.	P.	TRAVAIL dépensé.	PRESSION à température constante.
0,95	299,23	817,00	447,19	800,00
0,90	305,93	881,72	928,13	844,45
0,85	313,19	955,72	1449,26	894,11
0,80	321,07	1041,01	2014,89	950,00
0,75	329,88	1140,19	2632,92	1013,33
0,70	339,68	1256,68	3311,26	1085,71
0,65	349,60	1395,10	4062,81	1166,54
0,60	361,26	1561,78	4899,77	1263,75
0,55	374,38	1765,64	5841,54	1381,82
0,50	389,30	2019,60	6912,51	1520,00
0,45	406,49	2343,06	8074,64	1688,89
0,40	426,66	2766,36	9575,58	1900,00
0,35	450,61	3339,47	11313,40	2171,43
0,30	480,00	4150,24	13423,10	2533,33
0,25	517,26	5366,83	16097,61	3040,00
0,20	566,82	7351,25	19655,10	3800,00
0,15	637,78	11054,14	24748,66	5066,67
0,10	753,12	19535,01	35027,90	7600,00

20. *Détermination des caloriques spécifiques.* — Le calorique spécifique d'un gaz, à pression constante, étant déterminé par des mesures directes, les formules précédentes permettent d'en déduire le calorique spécifique à volume constant. Il suffit d'observer les variations de température et de pression d'un volume d'air comprimé, qui se détend sans recevoir de chaleur du dehors.

Les expériences de Clément Desormes, fondées sur ce principe, sont décrites dans tous les Traités de Physique.

L'air, comprimé d'abord dans l'intérieur d'un ballon, s'en échappe par une ouverture que l'on ferme au moment où, le sifflement produit par le gaz ayant cessé, on peut regarder la pression intérieure comme égale à la pression atmosphérique. Le poids du gaz a changé et nos formules supposent le poids constant; mais le changement de poids n'altère ni la température ni la pression, et il est permis d'appliquer la formule (8) (19) et d'en déduire la valeur de $\frac{k'-k}{k}$.

21. La mesure de la vitesse du son dans l'air a donné à Laplace une détermination fort ingénieuse du rapport des deux caloriques spécifiques. Nous devons en indiquer le principe.

Newton a proposé, pour représenter la vitesse du son, une formule dont la démonstration peu rigoureuse a été simplifiée et rendue en apparence irréprochable par Lagrange.

La formule est

$$v = \sqrt{\frac{e}{d}},$$

v désignant la vitesse du son, e l'élasticité de l'air (la pression) et d la densité.

L'expérience cependant démentait la théorie. Laplace a trouvé la cause du désaccord; il a corrigé la formule et, par la comparaison avec l'expérience, déterminé le rapport $\frac{k'}{k}$ des deux caloriques spécifiques.

Dans la démonstration de Newton, comme dans les explications qui semblaient la rendre rigoureuse, on acceptait la loi de Mariotte. Les changements apportés successivement en divers points du gaz par les vibrations qui propagent le son semblaient trop rapides pour exercer une influence sur la température, et l'on croyait pouvoir considérer le produit pv de la pression par le volume, comme conservant une valeur constante. On égalait à zéro la différentielle de ce produit, et l'équation

$$p\,dv + v\,dp = 0,$$

dont on déduisait

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{p}{v},$$

était une des conditions du problème.

Le gaz cependant, pendant qu'il se comprime ou qu'il se dilate, ne reçoit aucune quantité de chaleur. Peu importe que l'action soit petite ou grande, lente ou rapide, la relation qui lie le volume à la pression convient à une ligne adiabatique. L'équation de Mariotte doit être remplacée (18) par

$$p^k v^{k'} = \text{const.};$$

d'où l'on déduit, en différentiant,

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{k'}{k}\frac{p}{v}.$$

La substitution de cette valeur de $\frac{dp}{dv}$ à celle que l'on avait admise introduit dans la formule le rapport $\frac{k'}{k}$, et l'on trouve

$$v = \sqrt{\frac{k'}{k}\frac{e}{d}}.$$

L'élasticité de l'air est la pression, en kilogrammes, exercée sur 1^{mq}; on a

$$e = 10333.$$

La densité d est la masse de 1^{mc}, c'est-à-dire le poids divisé par la gravité $g = 9,8094$; on a

$$d = \frac{1,29274}{9,8094} = 0,1370.$$

La vitesse du son, à la température et à la pression ordinaires, est

$$v = 333.$$

On doit donc avoir

$$\frac{k'}{k} = v^2\frac{d}{e} = (333)^2\frac{0,1370}{10333} = 1,41.$$

22. *Emploi de l'air chaud pour le chauffage.* — L'échauffe-

ment préalable d'une masse d'air, dans laquelle on plonge le corps dont on veut élever la température, n'a jamais donné de bons résultats. M. Marcel Deprez, à l'occasion du chauffage des boules d'eau destinées aux wagons de chemin de fer, en a expliqué très simplement la raison.

L'air chauffé dans l'intérieur d'un four n'y est nullement comprimé. La quantité de chaleur que l'on peut fournir à 1^{mc} et qu'il peut céder ensuite reste inférieure à une limite dont le calcul est facile.

Lorsqu'un poids M d'air, à pression constante, passe de la température T_0 à la température T, il reçoit une quantité de chaleur

$$M(T - T_0)k',$$

k' étant le calorique spécifique à pression constante. On a, en nommant v_0 le volume initial et v le volume après l'échauffement, la pression étant constante et désignée par p,

$$pv = mRT,$$
$$pv_0 = mRT_0;$$

par conséquent,

$$mk'(T - T_0) = \frac{p}{R}(v - v_0)k'.$$

Quel que soit le volume initial v_0 du poids d'air qui, après l'échauffement, occupe 1^{mc}, $v - v_0$ est plus petit que l'unité de volume; le maximum de la quantité de chaleur que puisse recevoir 1^{mc} de gaz est donc

$$\frac{pk'}{R}.$$

On a

$$p = 10333, \qquad k' = 0,227, \qquad R = 29,27,$$

et le maximum est $80^{cal},81$.

1^{mc} d'air, quelle que soit sa température, ne peut fournir que la quantité de chaleur nécessaire pour élever 1^{kg} d'eau de 81°.

Le chauffage à la vapeur donne des résultats bien meilleurs. Non seulement le mètre cube de vapeur, sans être porté à une température très élevée, peut fournir par sa condensation une beaucoup

plus grande quantité de chaleur, mais cette condensation produit un vide qui appelle sur le lieu où se fait l'échauffement un courant de vapeur nouvelle. Rien de semblable ne se produit pour les gaz.

23. *Machines à air chaud.* — Le travail continu d'un gaz exige des dilatations et des compressions successives. Un piston ne peut avancer toujours, et, quand il revient en arrière, il comprime, en dépensant du travail, le gaz qui l'a poussé en avant. Il importe que, pendant la dilatation, le gaz soit aussi chaud et, pendant la compression, aussi froid que possible. On accroît ainsi le travail produit et l'on diminue le travail dépensé.

Quand un gaz parcourt un cycle fermé, le travail produit, représenté par l'aire de la courbe décrite par le point indicateur, est proportionnel (16) à la quantité de chaleur dépensée.

Cet énoncé, superficiellement examiné, semblerait rendre le choix indifférent, sous le rapport du rendement, entre toutes les machines à gaz. Le travail est proportionnel à la quantité de chaleur communiquée au gaz; celle-ci, pourrait-on dire, représente la dépense faite, et le rapport de cette dépense au travail utile obtenu est le même pour toutes les machines.

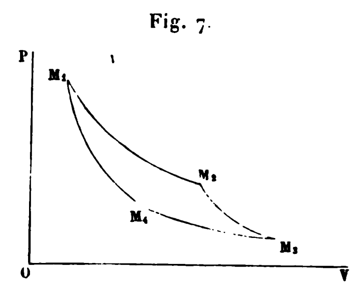
Cette conclusion repose sur une confusion. La dépense de chaleur (16) est une somme algébrique : c'est l'excès de la chaleur communiquée au gaz pour l'échauffer sur celle qu'on doit lui enlever en le refroidissant. Or ce n'est pas la chaleur que l'on paye, c'est le charbon. Il faut en brûler pour chauffer le gaz, et la chaleur cédée par le gaz qui se refroidit n'a jamais pu servir utilement au chauffage de la machine. Malgré des essais accueillis d'abord avec faveur, l'économie de combustible obtenue par ce moyen vaut à peine qu'on la mentionne. Pour comparer deux systèmes, il faut évaluer le travail produit et la chaleur dépensée pour l'échauffement, sans tenir compte de celle que le gaz abandonne ensuite.

24. *Cycle de Carnot.* — Parmi les systèmes théoriquement étu-

diés, le plus remarquable, sans contredit, est celui pour lequel le gaz moteur parcourt le cycle nommé *cycle de Carnot,* compris entre deux lignes isothermes et deux lignes adiabatiques.

L'état initial du gaz, dont nous supposons toujours le poids égal à 1^{kg}, étant représenté par le point M_1, le gaz se détend à température constante T_1; on suppose pour cela qu'une source de chaleur inépuisable, de température T_1, empêche le refroidissement que produirait la détente. Lorsque ce point indicateur, suivant la ligne isotherme $M_1 M_2$, est parvenu en M_2, on continue l'expansion, le gaz en travaillant se refroidit, et l'on cesse de mettre obstacle

Fig. 7.



au refroidissement. Le point indicateur suit une ligne adiabatique $M_2 M_3$. Lorsque la température est devenue égale à T_2, le point indicateur étant en M_3, on commence la compression en combattant l'élévation de température qui tend à se produire par l'influence d'une source de chaleur qui impose la température constante T_2, en recueillant toute la chaleur produite par la compression. Lorsque le point indicateur est parvenu en M_4, convenablement choisi sur la ligne isotherme qu'il parcourt, on continue la compression sans empêcher plus longtemps l'accroissement de température, et la ligne adiabatique, partie du point M_4 choisi pour qu'il en soit ainsi, ramène le point indicateur à sa position initiale M_1.

Le travail, en vertu du théorème général (16), est proportionnel à la quantité de chaleur fournie au gaz, c'est-à-dire à l'excès de la quantité empruntée à la source de température T_1, qui empêche le refroidissement pendant la première période, sur celle que le gaz

doit livrer pendant la troisième période à la source de température T_2. Les lignes M_2M_3, M_4M_1 étant adiabatiques, leur parcours ne correspond, par définition, à aucun échange de chaleur. Le gaz se refroidit pendant le trajet M_2M_3 du point indicateur et se réchauffe pendant le trajet M_4M_1 sans communiquer et sans recevoir de chaleur.

La formule démontrée (14)

$$dQ = k\,dt + \frac{k'-k}{R}p\,dv$$

se réduit, lorsque $dt = 0$, à

$$dQ = \frac{k'-k}{R}p\,dv.$$

La température étant constante et désignée par T, on a

$$p = \frac{RT}{v};$$

par conséquent,

$$dQ = (k'-k)T\frac{dv}{v}.$$

Si v_1, v_2, v_3 et v_4 désignent les volumes correspondant aux quatre sommets M_1, M_2, M_3, M_4 du cycle, on déduira de cette formule, pour la quantité de chaleur Q_1 donnée au gaz quand il passe, à la température constante T_1, du volume v_1 au volume v_2,

$$Q_1 = (k'-k)T_1\,l\frac{v_2}{v_1};$$

et pour la quantité de chaleur Q_2, restituée par le gaz quand il passe, à la température constante T_2, du volume v_3 au volume v_4,

$$Q_2 = (k'-k)T_2\,l\frac{v_3}{v_4}.$$

Les lignes M_2M_3 et M_4M_1 étant adiabatiques, on a (19)

$$T_2^k v_2^{k'-k} = T_3^k v_3^{k'-k},$$
$$T_4^k v_4^{k'-k} = T_1^k v_1^{k'-k}.$$

On en conclut

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{v_4}{v_3}$$

et, par conséquent,

$$Q_1 - Q_2 = (k' - k)(T_1 - T_2)\,l\frac{v_2}{v_1}.$$

Le travail produit par le cycle est égal (16) à cette quantité de chaleur divisée par le coefficient $\frac{k'-k}{R}$, et est, par conséquent, représenté par

$$R(T_1 - T_2)\,l\frac{v_2}{v_1}.$$

La quantité de chaleur dépensée pendant la première période de l'opération est

$$(k' - k)T_1\,l\frac{v_2}{v_1}.$$

Le rapport du travail obtenu, à cette quantité de chaleur, est, par conséquent,

$$\frac{R}{k'-k}\,\frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

proportionnel à la différence de température des deux sources.

25. Si l'on nomme Q_1 la quantité de chaleur versée par la source de température T_1, Q_2 la quantité recueillie par la source de température T_2, les valeurs calculées (24) de Q_1 et Q_2 donnent

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}. \tag{10}$$

Cette relation peut se généraliser.

Considérons un cycle quelconque parcouru par le point indicateur de l'état d'un gaz. On a (9), quel que soit le changement,

$$dQ = \frac{kv\,dp}{R} + \frac{k'p\,dv}{R}$$

et, en divisant les deux membres de cette équation par la tempé-

rature absolue T égale à $\frac{pv}{R}$,

$$\frac{dQ}{T} = k\frac{dp}{p} + k'\frac{dv}{v};$$

$\frac{dQ}{T}$ est donc la différentielle de la somme $klp + k'lv$ et, par conséquent, l'intégrale $\int\frac{dQ}{T}$, prise autour d'un cycle fermé, quel qu'il soit, aura pour valeur zéro, puisque, p et v reprenant les mêmes valeurs aux points extrêmes, l'accroissement de la fonction intégrale est nul entre les deux limites.

Si le cycle est un cycle de Carnot, l'intégrale $\int\frac{dQ}{T}$ est nulle pour les deux côtés adiabatiques; pour les deux autres, T étant constant et égal à T_1 ou à T_2, l'intégrale a pour valeurs $\frac{Q_1}{T_1}$ et $-\frac{Q_2}{T_2}$. On a donc

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0:$$

c'est le théorème déjà obtenu.

26. *Rendement maximum.* — Le cycle de Carnot jouit d'une propriété remarquable. Entre tous les cycles que peut parcourir un poids donné de gaz, les températures extrêmes étant données, le cycle de Carnot assure la valeur maxima au rapport du travail produit à la chaleur dépensée.

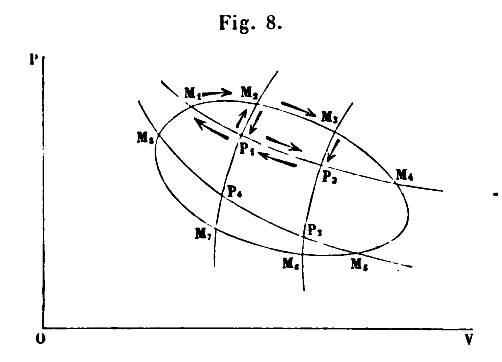
Il s'agit, bien entendu, de la quantité de chaleur versée par le gaz pendant la période où il doit être échauffé; si l'on en déduisait, pour évaluer la dépense de chaleur, la chaleur abandonnée par le gaz pendant qu'il se refroidit, tous les rendements seraient égaux.

Remarquons qu'un cycle, quel qu'il soit, peut être décomposé en plusieurs autres par des lignes arbitrairement choisies; la surface primitive étant la somme de celles qui la remplacent, le parcours primitif équivaut, sous tous les rapports, aux parcours successifs de ceux qui le composent. Le travail produit sera le même

dans les deux cas, aussi bien que la chaleur dépensée et la chaleur reçue.

La *fig.* 8 représente un cycle décomposé en neuf autres par quatre lignes tracées dans son intérieur. Les neuf cycles étant supposés parcourus dans le même sens, ceux des côtés qui ne font pas partie du contour primitif appartiennent toujours à deux cycles contigus et y seront parcourus dans deux sens différents. Les cycles $M_2 M_3 P_2 P_1$, $P_1 P_2 P_3 P_4$, par exemple, ont le côté commun $P_1 P_2$ parcouru, dans le premier, dans le sens de la flèche inférieure, dans le second, dans le sens de la flèche supérieure. Le

Fig. 8.



travail correspondant à ces deux parcours, aussi bien que la chaleur donnée ou reçue, donneront, dans le compte total, une somme égale à zéro.

Considérons maintenant un cycle fermé quelconque; décomposons-le, par une série de lignes adiabatiques infiniment voisines, en un nombre infini de cycles élémentaires, dont chacun sera compris entre deux lignes adiabatiques et deux arcs infiniment petits appartenant au contour primitif. Ces cycles élémentaires peuvent être assimilés à des cycles de Carnot, auxquels ils deviendraient identiques si les petits arcs du contour primitif étaient remplacés par des lignes isothermes. Cette substitution est permise; elle revient à adjoindre à chacun des cycles deux cycles nouveaux, de surface infiniment petite du second ordre. L'influence de ces cycles sur le travail produit, aussi bien que sur la chaleur mise en œuvre,

est de même ordre que la surface du cycle et, par conséquent, négligeable.

La décomposition du cycle considéré en un nombre infini de cycles de Carnot étant accomplie, le travail total du cycle primitif sera la somme des travaux relatifs aux cycles élémentaires qui le remplacent, et la dépense de chaleur, la somme des dépenses relatives à ces mêmes cycles. Nous entendons par dépense la chaleur fournie sur celui des côtés isothermes pour lequel la température est la plus élevée. En nommant *rendement* le rapport du travail produit à la chaleur dépensée, le rendement, pour le cycle total, sera une moyenne entre ceux des cycles élémentaires, je veux dire qu'il sera compris entre le plus petit et le plus grand d'entre eux.

T'_1 et T'_2 désignant, pour l'un des cycles élémentaires, les températures des lignes isothermes, c'est-à-dire celles des arcs infiniment petits du contour primitif que ces lignes remplacent, le rendement du cycle élémentaire sera (24) proportionnel à

$$\frac{T'_1 - T'_2}{T'_1} = 1 - \frac{T'_2}{T'_1}. \tag{11}$$

Si T_1 et T_2 sont les températures extrêmes du cycle primitif, cette fraction est moindre que

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

et le rendement du cycle, dont la valeur est une moyenne entre celles de l'expression (11), est, par conséquent, plus petit que

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

rendement d'un cycle de Carnot dont les lignes isothermes ont pour températures T_1 et T_2.

27. *Périodes de chaleur communiquée ou enlevée.* — Il n'est

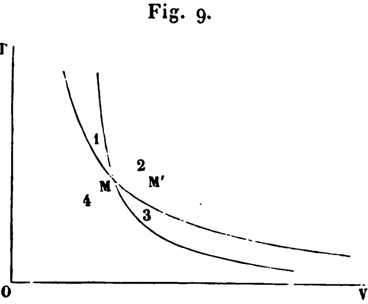
pas inutile d'insister sur une remarque rendue évidente par les explications qui précèdent.

Lorsqu'un gaz subit une série de transformations, la période pendant laquelle la température s'accroît est très différente de celle pendant laquelle il faut lui donner de la chaleur. La raison en est la possibilité, tant de fois rappelée, d'échauffer un gaz par la compression, sans lui communiquer de chaleur, en lui en enlevant même, si la température doit s'accroître moins qu'elle ne le ferait par la compression seule.

Considérons un gaz dont le point indicateur (*fig.* 9) passe de M en M'.

Les conditions pour que le gaz s'échauffe, ou pour qu'une communication de chaleur soit nécessaire, ne sont pas les mêmes.

Fig. 9.



Si, par le point M, on fait passer une ligne isotherme, il y aura échauffement si MM' est au-dessus de cette ligne. Si l'on fait passer une ligne adiabatique, la chaleur communiquée sera nulle si MM' se confond avec cette ligne; positive ou négative, suivant que MM' sera dirigé au-dessus ou au-dessous. La ligne isotherme et la ligne adiabatique, passant par le point M, forment quatre angles opposés deux à deux par le sommet et marqués sur la *fig.* 9 par les chiffres 1, 2, 3, 4.

Si le déplacement s'accomplit dans l'angle 1, il y a échauffement et soustraction de chaleur;

Dans l'angle 2, échauffement et communication de chaleur;

Dans l'angle 3, refroidissement et communication de chaleur;

Dans l'angle 4, refroidissement et soustraction de chaleur.

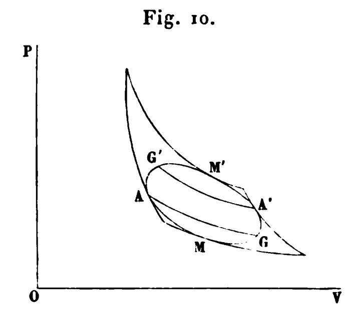
Si nous considérons maintenant (*fig.* 10) un cycle fermé AM′A′M, la règle suivante devient évidente.

Si l'on mène deux lignes adiabatiques tangentes au cycle en A et A′, le gaz recevra de la chaleur quand le point indicateur passera de A en A′, il en cédera quand il passera de A′ en A.

Si l'on mène deux lignes isothermes tangentes au cycle en M et M′, le gaz s'échauffera quand le point indicateur passera de M en M′ et se refroidira quand il passera de M′ en M.

Si l'on recueille la chaleur livrée par le gaz pendant le parcours A′MA, on pourra l'employer à échauffer le gaz pendant le trajet AM′A′, à la condition, toutefois, que la chaleur qui échauffe soit recueillie à une température supérieure à celle du corps qu'il faut échauffer.

Fig. 10.



Si par le point A′, auquel correspond la plus haute température de la période pendant laquelle la chaleur est cédée par le gaz, on fait passer une ligne isotherme A′G′, il sera impossible d'échauffer le gaz à l'aide de la chaleur abandonnée par lui, pour aucun des points du cycle situés au-dessus de cette ligne isotherme.

Si par le point A, auquel correspond la plus basse température de la période pendant laquelle le gaz doit être échauffé, on fait passer la ligne isotherme AG, on ne pourra utiliser, pour l'échauffement, aucune partie de la chaleur recueillie pendant le parcours de la portion du cycle inférieure à cette ligne AG.

En résumé, si l'on veut, suivant l'expression adoptée, *régénérer* la chaleur abandonnée par le gaz, ce sera seulement en transpor-

tant sur le gaz, pendant le parcours correspondant à l'arc AG′, la chaleur recueillie pendant le parcours correspondant à A′G.

AG′ et A′G forment, dans la plupart des cas, de très petites fractions des cycles auxquels ils appartiennent. Souvent même ils se réduisent à zéro. La régénération de la chaleur est alors impossible.

CHAPITRE II.

LES IDÉES DE SADI CARNOT.

28. Problème de Carnot. — 29. Indication de son mode de démonstration. — 30. Raisons de ne pas croire, *a priori*, à ses assertions. — 31. Commentaire de Clapeyron. — 32. Clapeyron ne considère que des cycles infiniment petits. Double avantage qui en résulte. — 33. Quantité de chaleur correspondant à un accroissement donné du volume, à température constante. — 34. Application à la chaleur d'évaporation d'un liquide. — 35. Erreur commise par Clapeyron, résultant de l'hypothèse qu'il accepte. — 36. Exemple analogue dans le cas d'un problème de Mécanique. — 37. Distinction entre deux énoncés en apparence identiques. — 38 et 39. Expression de la fonction laissée inconnue par Carnot. — 40. Impossibilité de cette formule. — 41. Accord avec la formule aujourd'hui adoptée, dans le cas d'un cycle infiniment petit. — 42. Dernières idées de Carnot.

28. Le mouvement perpétuel est impossible. Il faut se tenir loin de ceux qui le trouvent. Telle était la seule conclusion du vieil axiome, lorsque Sadi Carnot en fit la base d'une théorie nouvelle.

Avant l'immortel Opuscule publié en 1824, sous le titre de : *Réflexions sur la puissance motrice du feu,* on ne connaissait ni ne soupçonnait aucune relation entre le travail d'une machine à vapeur et la chaleur qu'elle met en œuvre. Sadi Carnot, en déclarant une telle loi nécessaire, en a assuré la découverte.

L'égalité du travail dépensé au travail produit doit rester, suivant beaucoup de mécaniciens, un axiome supérieur à toute démonstration. Le poids de l'eau dépensée et la hauteur de chute déterminent le travail qu'une machine hydraulique ne peut dépasser et qu'elle atteint, si elle est parfaite. Sadi Carnot, sur la foi de preuves d'un genre tout nouveau, a proposé pour les ma-

chines thermiques un principe analogue, en affirmant que le travail possible est déterminé par la quantité de chaleur *mise en œuvre* et par les températures de la vapeur à l'entrée dans la machine et à la sortie.

La quantité de chaleur était assimilée par Carnot au poids de l'eau dépensée dans une machine hydraulique et la température à un niveau, qui s'abaisse depuis l'entrée de la vapeur, à la température de la chaudière, jusqu'à la sortie, à celle du condenseur.

Carnot associe cette loi nouvelle à l'idée, non moins nouvelle, de réversibilité, qui lui sert de preuve. Le travail d'une machine thermique exige le passage d'une certaine quantité de chaleur d'un corps chaud, la chaudière, sur un corps froid, le condenseur. « On pourrait, dit Carnot, faire remonter du corps froid sur le corps chaud toute la chaleur mise en œuvre; il suffirait, pour lui faire traverser la machine en sens inverse, de renverser le mouvement, en dépensant pour le produire autant de travail précisément qu'on en faisait naître dans la marche directe. » Il ne faut pas croire, pour cela, que le possesseur d'une machine à vapeur puisse, s'il dispose d'une puissante turbine, au lieu de charbon, consommer de la force et faire bouillir sans feu l'eau de la chaudière. La traduction serait infidèle. Dans l'opération directe, on allume le foyer sous la chaudière; il faudrait, dans l'opération inverse, porter le feu sous le condenseur. La chaleur fournie à la chaudière produisait de la vapeur qui, refroidie par le travail, était recueillie par le condenseur à une température moindre; la même quantité de chaleur, dans l'opération inverse, servirait à évaporer l'eau du condenseur, sans l'échauffer; la vapeur produite, échauffée par la compression, transporterait sur la chaudière, à une température plus élevée, toute la chaleur versée sur le condenseur.

Rien n'empêche d'admettre la réduction de l'eau en vapeur, sans échauffement, à une température inférieure à 100°. La pression de la vapeur, au moment où elle disparaît dans le condenseur, est inférieure à celle de l'atmosphère; elle doit l'être aussi dans l'opération inverse.

La réversibilité des *machines parfaites* était pour Carnot une vérité évidente. Il a considéré spécialement le cas où le corps, dont les variations de température produisent le travail, décrit le cycle auquel on a donné son nom. Ce cycle, défini (24) et étudié pour le cas des gaz, est caractérisé par cette condition, que la chaleur est fournie au corps par une source de température déterminée, et abandonnée par lui à une autre source de température moindre, également déterminée. La chute de température devient ainsi nette et précise. Deux températures seulement sont mises en présence; la chute est leur différence. Le corps dont Sadi Carnot étudie le travail doit donc subir les transformations suivantes :

1° Le corps se dilate à la température T_1. Une source indéfinie de chaleur empêche le refroidissement qui, sans cela, résulterait de la dilatation.

2° La dilatation continue, mais on cesse de réchauffer le corps, la communication avec la source de chaleur est interrompue. Le corps se refroidit, la température devient T_2.

3° Le corps est comprimé à la température T_2. Une source indéfinie de chaleur à cette même température le contraint à la conserver, malgré la compression qui tend à le réchauffer.

4° La compression continue, mais on cesse de refroidir le corps. Il se réchauffe, revient à la température T_1 et se retrouve dans son état initial, ayant repris, en même temps que la température, le volume et la pression primitifs. Le cycle est terminé.

On produit pendant la première et la deuxième période plus de travail que l'on n'en dépense pendant la troisième et la quatrième. La différence, qui est le travail de la machine, est due, suivant Carnot, au transport de la chaleur fournie, pendant la première période, par la source de température T_1, sur la source de température T_2, qui la recueille pendant la troisième période. La chute est $T_1 - T_2$. Le travail G, produit dans l'ensemble des quatre opérations, est proportionnel, suivant Carnot, à la quantité Q de chaleur *mise en œuvre* et à une certaine fonction des températures T_1 et T_2, la même pour tous les corps.

L'expression vague *chaleur mise en œuvre* exprime une idée

fausse. La source chaude, nous le savons avec certitude, verse plus de chaleur que n'en recueille la source froide. Carnot l'a ignoré. Malgré cette erreur de principe, presque toutes ses conclusions sont exactes. Il est impossible, cependant, de le suivre pas à pas. Pourrait-on choisir pour guide, en exposant la théorie des volumes, un auteur qui, prenant pour exemple le tronc de pyramide, aurait exposé les idées les plus ingénieuses et les plus profondes, sans avoir remarqué que les deux bases sont inégales? Comment reproduire une démonstration dans laquelle, en les désignant par une même lettre, on les substituerait indifféremment l'une à l'autre?

Nous renverrons donc à un autre Chapitre la démonstration du théorème qui, très justement, conserve le nom de Carnot.

29. La confiance de Carnot est admirable. Il affirme l'équivalence de toutes les substances pour la production du travail. Si une machine thermique *parfaite,* dans sa marche directe, offrait plus d'avantages qu'une autre, *également parfaite,* c'est-à-dire si, pour une même quantité de chaleur dépensée et pour une même chute de température, elle produisait plus de travail, l'autre, dans la marche inverse, prendrait l'avantage et permettrait, avec moins de travail, de faire remonter du corps froid sur le corps chaud la chaleur transportée par la première. On pourrait ainsi, en associant les deux machines, l'une dans le sens direct, l'autre en sens inverse, créer, sans dépense de chaleur et sans chute de température, une quantité de travail égale à l'excès du travail produit par la première machine sur celui que dépense la seconde.

Créer du travail sans déplacer de chaleur, c'est, aux yeux de Carnot, une forme du mouvement perpétuel; il n'en discute pas la possibilité. Dans ce raisonnement rapidement analysé, la réversibilité est admise sans explications; il est bien entendu qu'elle ne peut s'appliquer à toutes les machines : il en résulterait qu'elles sont toutes équivalentes et qu'on ne doit ni chercher à faire mieux ni craindre de faire plus mal. Une telle pensée n'a ja-

mais été celle de Carnot, et ses conclusions se rapportent aux machines *parfaites* seulement.

Qu'est-ce qu'une machine parfaite? Il est difficile d'en donner une définition précise. Carnot regarde comme évident que dans une telle machine jamais deux organes en contact ne peuvent avoir de températures différentes : il y aurait là, en effet, une *chute* de chaleur improductive de travail. C'est pour cela que toutes les machines dont il parle sont réversibles; car si, dans l'une d'elles, la chaleur passait, d'elle-même, d'un corps chaud sur un corps froid, il serait impossible de lui faire suivre la route inverse et de renverser, avec le mouvement, l'ordre des phénomènes.

30. Les vues ingénieuses et profondes de Carnot sont dépourvues de rigueur. Quelle audace, cependant, et, *a priori,* quel paradoxe! La nature du corps dont les dilatations et les contractions produisent le travail est indifférente! Il ose l'affirmer lorsque le contraire semble évident.

Une machine à vapeur d'éther ne doit-elle pas, pour une même dépense de chaleur, produire plus de travail qu'une machine à vapeur d'eau? Tout devait le faire croire aux contemporains de Carnot.

L'éther bout à 35°; la tension de sa vapeur à 90° est plus grande que celle de l'eau à 150°. Il faut, pour produire 1^{kg} de vapeur d'éther, cinq fois moins de chaleur que pour 1^{kg} de vapeur d'eau.

L'éther, avec une moindre dépense de chaleur, met donc une plus grande force à la disposition du mécanicien.

Quelle compensation l'eau peut-elle offrir? Carnot ne s'en informe ni ne s'en soucie : les détails l'éloigneraient de sa voie. Toute compensation imparfaite permettrait le mouvement perpétuel. Cet argument lui suffit.

Ajoutons, sans discuter la question, qu'il ne pose même pas, que notre comparaison des conditions de travail entre les deux vapeurs a été très incomplète. La tension de la vapeur d'éther, pour une même dépense de chaleur, est beaucoup plus grande

que celle de la vapeur d'eau. Cela ne suffit pas pour qu'elle produise plus de travail. Pour produire du travail, en effet, la vapeur doit se dilater; en se dilatant, se refroidir; la loi de ces phénomènes est la base nécessaire du calcul de l'effet obtenu. Le résultat, après de minutieuses et longues études, après beaucoup d'erreurs commises et corrigées, a confirmé l'assertion de Carnot. L'étude de ces problèmes tiendra dans ce Livre une place importante.

L'égalité des travaux, acceptée comme nécessaire, doit évidemment fournir des relations, par là démontrées, entre les tensions de vapeur, les volumes, la chaleur de vaporisation et le refroidissement par le travail.

Ces relations, aujourd'hui connues, ont transformé la théorie de la chaleur.

Un lecteur perspicace de l'Opuscule *Sur la puissance motrice du feu* aurait pu, dès l'année 1824, apercevoir un des plus beaux triomphes de la Philosophie naturelle dans les propositions, encore mal démontrées, qu'un critique judicieux conservait le droit de repousser.

31. *Commentaire de Clapeyron.* — Clapeyron a déduit des principes de Carnot des résultats comptés, aujourd'hui encore, parmi les plus admirables de la théorie nouvelle.

Carnot, dans l'énoncé de son théorème, laissait subsister une fonction inconnue. On la connaît aujourd'hui; elle est très différente, chose singulière, qui jusqu'ici, je crois, n'a pas été remarquée, de celle qu'aurait dû trouver Clapeyron et qu'il n'a pas cherchée. Ni Clapeyron, ni le maître dont il suit fidèlement la trace, n'en ont tenté la détermination, qui cependant résultait de leurs principes. Leurs formules, par cet heureux hasard, doivent être complétées, non rejetées.

Le théorème de Carnot, dont les progrès de la Science ne permettent pas d'accepter la forme primitive, peut s'énoncer de la manière suivante :

Si l'on nomme G le travail accompli sur un corps dans le par-

cours du cycle défini par Carnot, Q la quantité de chaleur *mise en œuvre,* T_1 et T_2 les températures des deux lignes isothermes qui forment deux côtés opposés du cycle, on a

$$G = Q\,F(T_1, T_2),$$

$F(T_1, T_2)$ étant une fonction des températures T_1 et T_2, la même pour tous les corps.

Rappelons la définition du cycle de Carnot :

En représentant l'état thermique d'un corps par un point dont les coordonnées sont la pression et le volume, lorsqu'un corps pesant 1^{kg}, après avoir changé de température, de pression et de volume, reprend son état primitif, le point indicateur a parcouru une courbe fermée que l'on nomme un *cycle*.

Le cycle de Carnot, que nous avons étudié (24) pour les gaz, mais dont tous les corps sont capables, est compris entre deux courbes isothermes et deux courbes nommées *adiabatiques,* qui sont celles que parcourt le point indicateur, lorsque le corps se comprime ou se dilate, sans recevoir de chaleur ni en communiquer au dehors.

Les lignes adiabatiques ne sont jamais isothermes; la compression, en effet, échauffe le corps et la dilatation le refroidit, sans que la chaleur soit mise en œuvre.

32. *Cycle infiniment petit.* — Clapeyron, en appliquant le théorème de Carnot, a considéré exclusivement des cycles infiniment petits. Le choix présente deux avantages. Le premier, qui l'a déterminé sans doute, consiste en ce que, par l'emploi d'un cycle infiniment petit, la fonction de Carnot, tout en restant inconnue, est réduite à dépendre d'une seule variable. Soient, en effet, T_1 et $T_1 + dt$ les températures désignées par T_1 et T_2 dans l'énoncé du théorème de Carnot. En nommant G le travail correspondant au parcours du cycle, on a

$$G = Q\,F(T_1, T_1 + dt);$$

mais, dt étant infiniment petit, G, qui s'annule lorsque T_1 est égal

à T_2, est, toutes choses égales d'ailleurs, nécessairement proportionnel à dt. On doit donc avoir

$$G = Q\,\varphi(T_1)\,dt.$$

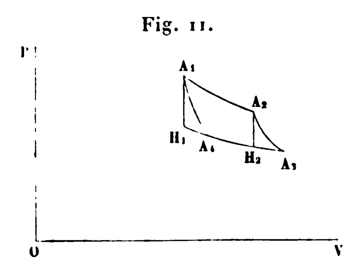
La fonction qui reste inconnue dépend de la seule variable T_1.

L'autre avantage attaché à l'emploi d'un cycle infiniment petit a été fortuit. Clapeyron ne l'a ni prévu ni connu, mais il en a profité. L'énoncé de Carnot contient une erreur; c'est pour cette raison que nous n'avons pas insisté sur la démonstration, qui sera reprise et corrigée.

La quantité de chaleur, désignée par Q, y représente indifféremment la quantité de chaleur versée pendant le parcours de l'un des côtés isothermes du cycle, ou abandonnée sur l'autre. Pour Clapeyron, comme pour Carnot, l'égalité de ces quantités de chaleur est évidente. Cette erreur pouvait avoir de graves conséquences. La différence, regardée comme nulle, est, en vertu d'un théorème aujourd'hui démontré, proportionnelle à la surface du cycle. Elle est donc, pour un cycle infiniment petit, infiniment petite du second ordre, et, grâce à cette circonstance, les conséquences d'un principe que personne aujourd'hui ne voudrait accepter peuvent être, dans ce cas, suivies sans erreur.

33. Un cycle de Carnot, quand il est infiniment petit, peut être assimilé à un parallélogramme. Considérons le cycle $A_1A_2A_3A_4$, A_1A_2 et A_3A_4 étant des lignes isothermes qui correspondent aux

Fig. 11.



températures T et $T + dt$ (*fig.* 11). Si, par les points A_1 et A_2, on mène des parallèles A_1H_1 et A_2H_2 à l'axe des p, on formera un paral-

lélogramme $A_1 A_2 H_1 H_2$, évidemment équivalent au cycle considéré, et dont la mesure est le produit de $A_1 H_1$ par la distance des deux parallèles $A_1 H_1$ et $A_2 H_2$.

$A_1 H_1$ est l'accroissement de la pression p qui, pour une même valeur du volume, correspond à un accroissement dt de température; on a donc

$$A_1 H_1 = \frac{dp}{dt} dt;$$

la distance des deux parallèles $A_1 H_1$, $A_2 H_2$ est l'accroissement dv du volume quand on passe de A_1 en A_2, et l'aire du cycle est, par conséquent,

$$\frac{dp}{dt} dt\, dv.$$

Cette expression représente le travail désigné par G dans l'énoncé du théorème. On peut donc écrire

$$\frac{dp}{dt} dt\, dv = Q\, \varphi(T)\, dt,$$

par conséquent

$$Q = \frac{1}{\varphi(T)} \frac{dp}{dt} dv.$$

Telle est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un corps, lorsque, la température restant constante, le volume s'accroît de dv.

Cet énoncé peut paraître singulier. Si la température reste constante, pourquoi fournir de la chaleur?

Pourquoi le volume du corps augmente-t-il?

L'étude des gaz indique, par un exemple, la réponse à ces deux questions : quand un corps a été comprimé, qu'il soit solide, liquide ou gazeux, dès que la pression diminue, l'élasticité le dilate, la dilatation le refroidit, et, pour maintenir la température, il faut fournir de la chaleur. Lorsque la compression, au contraire, diminue le volume d'un corps, il faut, pour empêcher l'accroissement de température, enlever au corps de la chaleur.

34. *Théorème de Clapeyron.* — Clapeyron a appliqué les principes de Carnot à l'étude d'un liquide partiellement réduit en

vapeur. L'ensemble, gaz et liquide, est pour lui un seul et même corps, auquel il applique le théorème de Carnot.

Supposons 1^{kg} de liquide enfermé dans un vase clos. On l'échauffe; le poids de la vapeur formée dépend de la température et de la capacité du vase. Clapeyron, par une heureuse hardiesse, applique à la vapeur et au liquide réunis l'équation

$$dQ = \frac{dp}{dt} \frac{1}{\varphi(T)} dv.$$

dQ désigne la quantité de chaleur qu'il faut communiquer au corps lorsque le volume s'accroît de dv, la température étant constante. Lorsque l'espace offert à un liquide partiellement réduit en vapeur s'accroît de dv, la température restant constante, la pression ne change pas, car la pression de la vapeur saturée dépend seulement de la température; pour que cette pression se conserve, le volume étant devenu plus grand, il faut que la quantité de vapeur augmente. Un nouveau poids dm du liquide sera donc évaporé. Si r désigne la chaleur d'évaporation, il faudra, pour produire cette évaporation, communiquer au liquide la quantité de chaleur $r\,dm$; c'est la seule qui sera dépensée, car il n'y a ailleurs, dans la masse, ni échauffement ni refroidissement. On a donc

$$dQ = r\,dm = \frac{1}{\varphi(T)} \frac{dp}{dt} dv.$$

Mais l'accroissement de volume dv et le poids dm du liquide évaporé ont un rapport indépendant de dm. Chaque élément dm qui s'évapore produit un même accroissement de volume. Si donc on remplace ce poids dm par 1^{kg}, l'accroissement de volume sera multiplié par le rapport de 1^{kg} à dm, et si l'on nomme σ le volume de 1^{kg} de vapeur et s celui du kilogramme d'eau qu'il remplace, on aura

$$\frac{dv}{dm} = \sigma - s$$

et, par conséquent,

$$r = \frac{1}{\varphi(T)} \frac{dp}{dt}(\sigma - s).$$

La fonction $\varphi(T)$ est restée inconnue à Clapeyron.

35. Le Mémoire souvent cité de Clapeyron conserve, dans quelques assertions inexactes, la trace de l'hypothèse, inacceptable aujourd'hui, de l'invariabilité de la quantité de chaleur.

L'un de ces résultats, qu'il importe de signaler, est l'expression de la quantité de chaleur contenue dans un poids donné de gaz, à une température et sous une pression données. La quantité de chaleur contenue dans un corps chaud n'a pas plus de sens, pour les physiciens, que la quantité de *son* contenue dans un instrument de musique. Les principes de Carnot, cependant, donnaient à Clapeyron le droit de chercher cette expression et le moyen de la trouver. Il considère la quantité Q de chaleur contenue dans un gaz comme une fonction déterminée de la pression et du volume. Il écrit, en conséquence,

$$dQ = \frac{dQ}{dp}\,dp + \frac{dQ}{dv}\,dv.$$

Si la température T est constante, la relation $pv = RT$ (3) donne

$$p\,dv + v\,dp = 0\,;$$

l'expression de dQ devient

$$dQ = \frac{v\frac{dQ}{dv} - p\frac{dQ}{dp}}{v}\,dv.$$

En remplaçant dQ par la valeur (33) déduite du théorème de Carnot, on a

$$\frac{1}{\varphi(T)}\frac{dp}{dt} = \frac{v\frac{dQ}{dv} - p\frac{dQ}{dp}}{v}\,;$$

$\frac{dp}{dt}$ est la dérivée de p par rapport à t, lorsque v est considéré comme constant.

L'équation

$$pv = RT$$

donne

$$\frac{dp}{dt} = \frac{R}{v}\,;$$

par conséquent,

$$\frac{R}{\varphi(T)} = v\frac{dQ}{dv} - p\frac{dQ}{dp}.$$

L'intégration de cette équation peut faire connaître la fonction Q. Clapeyron n'a pas manqué de la chercher, mais elle ne peut être d'aucun usage. La quantité de chaleur désignée par Q et *contenue* dans 1^{kg} de gaz n'a, en réalité, aucun sens.

36. En dirigeant les calculs d'une manière semblable dans l'étude d'un problème de Mécanique, on pourra obtenir un résultat analogue, en commettant une faute identique, mais plus aisée à apercevoir pour qui la Mécanique est plus familière que la Physique. L'accroissement de force vive d'un point matériel est égal, pendant un trajet infiniment petit, au travail des forces qui lui sont appliquées. En supposant que le mouvement s'accomplisse dans un plan et que v^2 soit le carré de la vitesse, on aura, en nommant X et Y les composantes des forces accélératrices,

$$(1) \qquad \tfrac{1}{2}\,dv^2 = X\,dx + Y\,dy.$$

Cette formule convient à tous les cas. La force vive v^2 n'est pas pour cela une fonction des coordonnées x et y; le point peut revenir à la même position sans y retrouver la même vitesse. Si cependant, faute d'avoir fait cette remarque, on admettait *a priori* l'existence de la fonction v^2, on commettrait, en Mécanique, une faute identique à celle de Clapeyron en Physique, et, cette faute une fois commise, on pourrait, par des raisonnements irréprochables, calculer la fonction v^2, qui cependant n'existe pas.

Supposons, pour obtenir une équation semblable à celle de Clapeyron,

$$X = -y, \qquad Y = x.$$

L'équation (1) devient

$$\tfrac{1}{2}\,dv^2 = x\,dy - y\,dx.$$

On a le droit d'en conclure, si v^2 est une fonction de x et de y,

$$\frac{dv^2}{dx} = -2y, \qquad \frac{dv^2}{dy} = 2x$$

et, par conséquent,

$$y\frac{dv^2}{dy} - x\frac{dv^2}{dx} = 4xy.$$

L'intégrale de cette équation est

$$v^2 = 4xy\,ly + F(xy);$$

elle ne répond à aucun problème.

37. Une méprise dont l'origine est la même sera l'occasion d'une remarque importante.

Carnot avait trouvé, comme conséquence de ses principes, que, lorsqu'un gaz change de volume, sans changer de température, les quantités de chaleur absorbées ou dégagées croissent en progression arithmétique lorsque le volume varie en progression géométrique.

Ce théorème s'accorde avec la théorie des gaz parfaits et peut aisément s'en déduire. Mais Carnot, d'après ses idées sur l'indestructibilité du calorique, aurait accepté sans doute comme équivalent l'énoncé, en réalité très différent, proposé par Clapeyron qui, après avoir reproduit la démonstration de Carnot, ajoute, sans croire introduire de condition nouvelle : « Comprimons un gaz occupant un volume v, sous la pression p, jusqu'à ce que le volume devienne v', et *laissons-le se refroidir* jusqu'à ce que la température revienne au même point. »

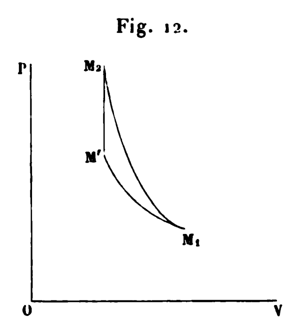
Au lieu de maintenir la température constante, comme le suppose la démonstration de Carnot, Clapeyron laisse le gaz s'échauffer, puis ensuite se refroidir.

La différence est grande, cependant, et la quantité de chaleur dégagée dans les deux cas n'est pas la même.

Le point indicateur suivra, dans le premier cas, une ligne isotherme, comme le prescrit l'énoncé de Carnot, et se transportera

de M_1 en M' (*fig.* 12). Il décrira, dans le second cas, d'abord une ligne adiabatique $M_1 M_2$, puis, parvenu en M_2, il suivra la ligne

Fig. 12.



$M_2 M'$ correspondant à un refroidissement à volume constant. La différence des quantités de chaleur qui correspondent aux parcours des deux routes est (16) proportionnelle à l'aire $M_1 M_2 M'$.

Donnons un exemple :

1kg d'air occupe, sous la pression atmosphérique, un volume égal à 0,765, le mètre cube étant l'unité. On le réduit à un volume dix fois moindre en lui imposant, pendant la compression, une température constante de 20°. La quantité de chaleur qu'il faut lui enlever (24) pour empêcher l'échauffement est

$$(k' - k)\mathrm{T}\, l\frac{v'}{v} = 0{,}0650 \times 293 \times l.10 = 43{,}85.$$

Si, croyant ne rien changer au résultat, on comprime d'abord, sans empêcher l'échauffement, la température absolue deviendra (19) 753. Dans cette première opération, le gaz s'est échauffé sans abandonner de chaleur aux corps environnants ; c'est pendant le refroidissement que la chaleur sera enlevée. Le volume étant constant, cette chaleur est le produit du calorique spécifique à volume constant, 0,1685 par 753 — 293 = 460 ; il est donc 77,5 au lieu de 43,85.

Il faut rappeler cependant que, pour Clapeyron, comme pour Carnot, le calorique spécifique d'un gaz ne pouvait être constant.

38. *Conséquence des principes de Carnot.* — Carnot a laissé inconnue la fonction qui longtemps a porté son nom. On s'est étonné qu'un raisonnement très simple ne l'ait pas révélée immédiatement. Cette fonction est la même pour tous les corps. L'étude toujours facile des gaz parfaits suffisait pour la faire connaître. Si Carnot n'a pas suivi cette marche, si la fonction est restée inconnue à Clapeyron, c'est que, pour tous deux, la voie était moins simple qu'elle ne l'est aujourd'hui, après l'abandon de leurs principes.

L'égalité admise par eux entre la chaleur donnée et la chaleur restituée, dans le parcours d'un cycle, avait pour conséquence d'imposer à l'expression des caloriques spécifiques d'un gaz une forme nécessaire indiquée (12). Cette forme rend le calcul non pas difficile, mais moins immédiat que la valeur constante adoptée aujourd'hui.

On peut montrer tout d'abord que, dans l'hypothèse de l'indestructibilité du calorique, la fonction $F(T_1, T_2)$, qui figure dans l'énoncé du théorème de Carnot, doit se réduire à la différence de deux fonctions d'une seule variable chacune et être de la forme

$$F(T_1, T_2) = \varphi(T_1) - \varphi(T_2).$$

Reprenons, pour le démontrer, l'énoncé du théorème :

Si la suite des états du corps est représentée par le contour d'un cycle formé par deux lignes isothermes et par deux lignes adiabatiques, le travail accompli étant désigné par G, et Q désignant la quantité de chaleur *mise en œuvre,* on a

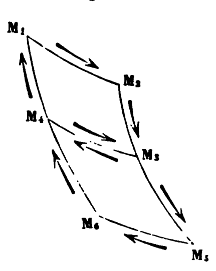
$$G = Q\,F(T_1, T_2),$$

Q désignant à la fois la quantité de chaleur versée par la source la plus chaude, dont la température est T_1, et celle que reçoit la source la plus froide, de température T_2. Pour Clapeyron, comme pour Carnot, ces deux quantités de chaleur, dont la différence joue aujourd'hui un rôle important dans nos théorèmes, ne pouvaient manquer d'être égales. Sans accepter l'hypothèse, il est intéressant d'en étudier les conséquences.

Associons deux cycles de Carnot, dont le second ait pour source chaude la source froide du premier, l'un de ces cycles versant la chaleur empruntée à la température T_1 sur une source de température T_2, le second prenant cette chaleur à la source de température T_2 pour la verser sur une source de température T_3.

Les deux cycles parcourus dans le sens des flèches (*fig.* 13) sont représentés par les quadrilatères $M_1 M_2 M_3 M_4$, $M_4 M_3 M_5 M_6$. $M_1 M_2$, $M_3 M_4$, $M_5 M_6$ sont des lignes isothermes de températures T_1, T_2, T_3; $M_2 M_3$, $M_1 M_4$ des lignes adiabatiques dont $M_3 M_5$, $M_4 M_6$ sont les prolongements. Les deux cycles équivalent, par leur réunion, au cycle unique $M_1 M_2 M_5 M_6$; car la suppression du côté $M_3 M_4$, parcouru deux fois dans des sens différents, est sans influence sur le

Fig. 13.



travail aussi bien que sur la chaleur dépensée et reçue.

Le travail produit par le premier cycle est, d'après le théorème de Carnot,

$$G_1 = Q_1 F(T_1, T_2);$$

par le parcours du second, le travail produit est

$$G_2 = Q_1 F(T_2, T_3).$$

Le facteur Q_1 reste le même, parce que, conformément aux idées de Carnot, les mêmes quantités de chaleur sont données et reçues dans le parcours des côtés isothermes d'un même cycle.

L'application du même théorème au cycle total $M_1 M_2 M_5 M_6$ donnera

$$G_3 = Q_1 F(T_1, T_3),$$

G_3 étant le travail, évidemment égal à $G_1 + G_2$, qui correspond au

cycle total. Q_1 conserve toujours la même valeur. On doit donc avoir

$$F(T_1, T_3) = F(T_1, T_2) + F(T_2, T_3);$$

T_1, T_2, T_3 sont trois températures choisies arbitrairement. Le second membre de l'équation, considéré comme une fonction des variables T_1 et T_3, est de la forme

$$\varphi(T_1) + \psi(T_3).$$

Il doit donc en être de même du premier, et la fonction F est la somme de deux fonctions d'une seule variable. En introduisant ce résultat dans les divers termes de l'équation, elle devient

$$\varphi(T_1) + \psi(T_3) = \varphi(T_1) + \psi(T_2) + \varphi(T_2) + \psi(T_3).$$

T_2, ne figurant pas dans le premier membre, doit disparaître du second, et l'on doit avoir

$$\psi(T_2) + \varphi(T_2) = \text{const.}$$

Les deux fonctions φ et ψ sont donc égales et de signes contraires, à une constante près. G devant évidemment s'annuler lorsque T_1 est égal à T_2, la constante est nulle, et le théorème de Carnot doit être exprimé, d'après les principes de son inventeur, par une équation de la forme

$$G = Q[\varphi(T_1) - \varphi(T_2)].$$

39. Pour chercher la forme de la fonction φ, il suffit de faire pour un corps, quel qu'il soit, l'étude du cycle. La fonction est la même pour tous les corps : c'est cette généralité qui fait l'importance du théorème.

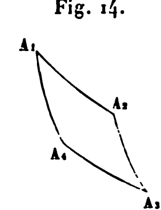
L'étude des gaz, déjà complète au temps de Carnot, et les résultats mêmes obtenus par lui comme déduction de ses principes lui permettaient de faire, s'il en avait eu la pensée, le calcul de la chaleur dépensée et celui du travail produit quand le cycle est parcouru par un gaz vérifiant en toute rigueur les lois de Gay-Lussac et de Mariotte. Carnot ne pouvait pas y associer l'hypothèse d'un calorique spécifique constant. Il avait *démontré,* par des

considérations équivalentes à celles qui ont été exposées (12), que le calorique spécifique à volume constant k doit avoir pour expression

$$(2) \qquad k = f(\mathrm{T}) + \mathrm{C}lv,$$

la constante C étant la différence $k' - k$ des caloriques spécifiques.

Fig. 14.



Soit $A_1 A_2 A_3 A_4$ le cycle de Carnot parcouru par le gaz (*fig.* 14); la chaleur dépensée pour un changement infiniment petit a pour expression (14)

$$d\mathrm{Q} = k\,dt + \frac{k' - k}{\mathrm{R}} p\,dv.$$

Pour le côté $A_1 A_2$, on a $dt = 0$; $k' - k$ étant égal à C, on peut écrire

$$d\mathrm{Q} = \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{R}} p\,dv$$

et, à cause de l'équation $pv = \mathrm{RT}$,

$$d\mathrm{Q} = \mathrm{CT}\frac{dv}{v}.$$

T étant constant et égal à T_1, si l'on nomme v_1 et v_2 les volumes qui correspondent aux extrémités A_1 et A_2 du côté considéré, on aura

$$\mathrm{Q}_1 = \mathrm{CT}_1 l \frac{v_2}{v_1};$$

Q_1 est le dénominateur de la fraction $\frac{\mathrm{G}}{\mathrm{Q}_1}$, égale à la fonction inconnue $\mathrm{F}(\mathrm{T}_1, \mathrm{T}_2)$.

Le numérateur G, travail produit dans le parcours du cycle, est représenté par l'intégrale $\int p\,dv$, prise sur le contour entier. Pour

calculer cette intégrale, considérons l'équation

$$dQ = k\,dt + \frac{Cp\,dv}{R},$$

équivalente à l'équation (6) (14), puisque $k' - k = C$.

Intégrons les deux membres sur le contour entier du cycle : on aura, *d'après les principes acceptés par Carnot,*

$$\int dQ = 0.$$

Nous pouvons donc écrire, pour le contour entier,

$$\frac{C}{R}\int p\,dv = -\int k\,dt$$

et, en remplaçant k par sa valeur,

$$\frac{C}{R}\int p\,dv = -\int f(T)\,dt - C\int dt\,lv$$

Quelle que soit la fonction $f(T)$, l'intégrale $\int f(T)\,dt$ est nulle, puisque, le cycle étant fermé, la valeur initiale de la température est égale à la valeur finale. L'équation se réduit à

$$\frac{1}{R}\int p\,dv = -\int dt\,lv.$$

Il suffit donc, pour connaître $\int p\,dv$, de calculer l'intégrale $\int dt\,lv$, successivement sur les quatre côtés du quadrilatère.

Sur les côtés isothermes, elle est nulle, puisque l'on a $dt = 0$; il suffit de faire le calcul pour les lignes adiabatiques A_2A_3 et A_4A_1.

Pour chacune de ces lignes, on a, par définition,

$$dQ = 0;$$

par conséquent,

$$k\,dt + \frac{C}{R}p\,dv = 0.$$

En remplaçant k par sa valeur (2) et p par $\frac{RT}{v}$, cette équation devient

$$f(T)dt + C\,lv\,dt + CT\frac{dv}{v} = 0;$$

on peut lui donner la forme

$$f(\mathrm{T}) + \mathrm{C}\,lv + \mathrm{CT}\,\frac{d\,lv}{dt} = 0;$$

elle a pour intégrale, en y considérant lv comme inconnue,

$$lv = \frac{\mathrm{C}_1}{\mathrm{T}} + \mathrm{F}(\mathrm{T}), \tag{3}$$

C_1 désignant une constante et $\mathrm{F}(\mathrm{T})$ une fonction liée à $f(\mathrm{T})$ par l'équation

$$f(\mathrm{T}) + \mathrm{C}\,\mathrm{F}(\mathrm{T}) + \mathrm{CT}\,\mathrm{F}'(\mathrm{T}) = 0.$$

On a

$$\int lv\,dt = \mathrm{C}_1\,l\mathrm{T} + \int \mathrm{F}(\mathrm{T})\,dt.$$

Soit $\mathrm{F}_1(\mathrm{T})$ l'intégrale indéfinie de $\mathrm{F}(\mathrm{T})$, les valeurs extrêmes de T dans le parcours de l'une des lignes adiabatiques étant T_1 et T_2 ; on aura, pour la première de ces lignes $\mathrm{A}_2\mathrm{A}_3$,

$$\int dt\,lv = \mathrm{C}_1\,l\,\frac{\mathrm{T}_2}{\mathrm{T}_1} + \mathrm{F}_1(\mathrm{T}_2) - \mathrm{F}_1(\mathrm{T}_1),$$

et, pour la seconde $\mathrm{A}_4\mathrm{A}_1$, la constante C_1 changeant de valeur et devenant C'_1,

$$\int dt\,lv = \mathrm{C}'_1\,l\,\frac{\mathrm{T}_1}{\mathrm{T}_2} + \mathrm{F}_1(\mathrm{T}_1) - \mathrm{F}_1(\mathrm{T}_2).$$

En ajoutant ces deux équations, on obtient la valeur de $\frac{1}{\mathrm{R}}\int p\,dv$ étendue au contour entier, égale et de signe contraire à la somme des valeurs de $\int dt\,lv$,

$$\frac{1}{\mathrm{R}}\int p\,dv = (\mathrm{C}_1 - \mathrm{C}'_1)\,l\,\frac{\mathrm{T}_1}{\mathrm{T}_2}.$$

Les lignes adiabatiques passant, la première par le point A_2, la seconde par le point A_1, on a

$$lv_2 = \frac{\mathrm{C}_1}{\mathrm{T}_1} + \mathrm{F}(\mathrm{T}_1),$$

$$lv_1 = \frac{\mathrm{C}'_1}{\mathrm{T}_1} + \mathrm{F}(\mathrm{T}_1);$$

par conséquent,

$$\mathrm{C}_1 - \mathrm{C}'_1 = \mathrm{T}_1\,l\,\frac{v_2}{v_1}.$$

On a donc

$$\frac{1}{R}\int p\,dv = T_1\, l\,\frac{v_2}{v_1}\, l\,\frac{T_1}{T_2};$$

$\int p\,dv$ est le travail désigné par G; en le divisant par Q_1, calculé d'abord, on a

$$\frac{G}{Q_1} = F(T_1, T_2) = \frac{R}{C}(l T_1 - l T_2).$$

Cette forme de la fonction, rigoureusement déduite des principes de Carnot, est très différente de celle que les progrès de la Science ont fait accepter.

40. Le raisonnement seul permettrait de condamner la forme de la fonction déduite des principes de Carnot. Une remarque aujourd'hui décisive aurait été, sans doute, il y a un demi-siècle, jugée sans importance.

La fonction $lT_1 - lT_2$, égale au logarithme du rapport $\frac{T_1}{T_2}$, peut grandir sans limite si la température T_2 de la source froide est suffisamment rapprochée du zéro absolu. Si la formule est acceptée, le rapport de la quantité de travail produit à la chaleur mise en œuvre, n'aurait pas de limite supérieure; la puissance de travail d'un corps chaud serait infinie.

41. La fonction $lT_1 - lT_2$ est très différente de celle qu'il faut accepter aujourd'hui et qui, nous le démontrerons, a pour expression $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$. Ces deux formules s'accordent, comme cela doit être (32), dans le cas d'un cycle infiniment petit.

Si l'on suppose, en effet, $T_1 = T_2 + dt$, on a

$$l T_1 - l T_2 = \frac{dt}{T_1},$$

et le rapport $\frac{G}{Q}$ du travail produit à la chaleur dépensée par la source chaude est proportionnel à

$$\frac{dt}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1};$$

c'est la formule démontrée aujourd'hui dans tous les cas.

L'explication a été donnée, à l'occasion du commentaire de Clapeyron, dans lequel, précisément, les cycles étudiés sont infiniment petits. Dans l'une des théories, la quantité de chaleur dépensée dans le parcours d'un cycle est regardée comme nulle; elle est, dans l'autre, proportionnelle à la surface du cycle. Lorsque le cycle est infiniment petit, la surface est infiniment petite du second ordre et les deux théories sont d'accord.

42. *Dernières idées de Carnot.* — Carnot, trop rapidement enlevé à la Science, n'a pas eu le loisir de suivre la voie qu'il avait ouverte. Quelques notes rapides, ignorées pendant un demi-siècle et publiées par son frère en 1871, nous montrent que, sur les points essentiels, sa pensée avait devancé celle de Mayer.

Citons quelques-unes de ces notes. Doutes ou projets, elles montrent quel retard sa mort prématurée a apporté aux progrès de la Science :

« Est-il bien certain que la vapeur d'eau, après avoir agi dans une machine et y avoir produit de la puissance motrice, soit capable d'élever la température de l'eau du condensateur, comme si elle y avait été conduite immédiatement? »

L'éclaircissement de ce doute, sur lequel l'expérience pouvait prononcer, aurait rectifié toutes les parties aujourd'hui condamnées des réflexions sur la puissance motrice du feu.

« La chaleur n'est autre chose que la puissance motrice, ou plutôt que le mouvement qui a changé de forme. C'est un mouvement dans les particules du corps. Partout où il y a destruction de puissance motrice, il y a en même temps production de chaleur en quantité précisément proportionnelle à la quantité de puissance motrice détruite. Réciproquement : partout où il y a destruction de chaleur, il y a production de puissance motrice. »

Ces lignes contiennent l'énoncé exact des principes de Mayer.

« On peut poser, en thèse générale, que la puissance motrice est en quantité invariable dans la nature; qu'elle n'est jamais,

à proprement parler, produite ou détruite. A la vérité, elle change de forme, c'est-à-dire qu'elle produit tantôt un genre de mouvement, tantôt un autre, mais elle n'est jamais anéantie. »

Carnot ajoutait :

« D'après quelques idées que je me suis formées sur la théorie de la chaleur, la production de 1 unité de puissance motrice (1000^{kg} élevés à 1^m) nécessite la destruction de 2,70 unités de chaleur. »

L'équivalence de la chaleur au travail, dont l'étude fait l'objet du Chapitre suivant, avait donc été nettement aperçue par Carnot, et la mesure qu'il en donne est précisément celle que Mayer a obtenue quinze ans après lui.

CHAPITRE III.

LES IDÉES DE ROBERT MAYER.

43. « Apprenez-moi s'il n'y a pas toujours égale quantité de mouvement dans le monde? »

Voltaire, qui pose la question, y répond dédaigneusement par la bouche d'un philosophe mis en scène :

« C'est une ancienne chimère d'Épicure, renouvelée par Descartes. »

Anaxagore, Empédocle, Descartes, Leibnitz, Hooke, Humphry Davy, beaucoup d'autres encore, sans rien définir ni rien démontrer, avaient deviné la conservation nécessaire des forces.

John Davy, dans la belle édition des Œuvres de son frère Humphry, demande l'indulgence pour les rêveries d'un esprit de vingt ans. La page juvénile, qu'il conserve à regret, ajoute à la gloire de l'un des plus grands génies du siècle l'honneur d'être cité parmi les précurseurs de Mayer.

Nous observons de continuels échanges : un mouvement en produit un autre; les poids s'abaissent ou s'élèvent; la chaleur se transporte, dilate, fond, vaporise, détermine des explosions, fait naître des courants; l'électricité échauffe ou refroidit, éclaire, transmet le travail; l'aimant attire le fer; la vie intervient pour organiser, quelquefois pour détruire.

Quels sont les éléments d'une somme invariable? Déclarer, sans entrer au détail, que la *force* est constante, ce n'est pas énoncer une loi : c'est proposer un problème.

Le XIXe siècle l'a résolu : c'est une de ses gloires.

Le travail peut engendrer de la chaleur, la chaleur produire de la force; ces vérités, depuis longtemps banales, sont un premier pas vers le théorème de Mayer : L'effet remplace la cause, la force, immuable en sa grandeur, change de forme, sans qu'on puisse la créer ou la détruire Un tel énoncé demande non seulement démonstration, mais explication.

Le mot *travail* est sans obscurité. La chaleur se mesure au calorimètre; mais, quand Mayer nous dit : « La force est la chose qui produit le travail, » cette *chose* ne devient ni mesurable en nombres, ni comparable à elle-même.

44. Séguin, dès l'année 1839, faisait honneur de l'idée nouvelle à son oncle, l'illustre Montgolfier. L'éminent inventeur de la chaudière tubulaire *croit* avoir remarqué, dans les machines à vapeur, *une sorte de rapport* entre la quantité de chaleur et la quantité de force. Il ne démontre rien et, prudemment, n'ose rien affirmer.

« Examinons, dit-il, ce qui se passe dans une machine à vapeur à condenseur. La vapeur soulève le piston, produit une force et cède immédiatement après à l'eau du condenseur tout le calorique dont elle était pourvue. Cette eau pourrait suffire à produire un effet égal à celui qui avait déjà été obtenu, pourvu, toutefois, que l'on parvienne à concentrer le calorique qui s'y trouve disséminé, de manière à élever et réduire en vapeur, à 100°, un quinzième de la masse, *ce qui est tout à fait conforme à la théorie*. On

pourrait alors, au moyen d'une quantité finie de calorique, obtenir une quantité indéfinie de mouvement, ce qui ne peut être admis ni par le bon sens ni par la saine logique.

» *Comme la théorie actuellement adoptée conduirait à ce résultat,* il me paraît *plus naturel* de supposer qu'une certaine quantité de calorique disparaît dans l'acte de la production de la force ou puissance mécanique et, réciproquement, que les deux phénomènes sont liés entre eux par des conditions qui leur assignent des relations invariables. »

L'auteur de ces lignes trouve très vraisemblable que le travail thermique soit accompagné par une perte de calorique ; il ne serait pas surpris même qu'entre cette perte et le travail produit la relation fût invariable. Aucune des assertions de Mayer n'était pour lui imprévue ; mais des divinations ne sont pas des preuves, et des doutes judicieux ne détruisent pas une théorie.

Séguin, comme critique, se donne trop beau jeu. Il accuse les physiciens de croire qu'on puisse utiliser le calorique partout où ils en supposent l'existence ; leurs principes, suivant lui, permettraient d'emprunter à l'eau froide la chaleur nécessaire pour faire bouillir une partie de sa propre masse. Un tel partage, quoi qu'en dise Séguin, n'a jamais été *conforme à aucune théorie.* L'eau, si froide qu'elle soit, contient, il est vrai, pour qui regarde le calorique comme une substance, autant de chaleur que l'on veut : il suffit de prendre un poids d'eau suffisant. Le lac de Genève, au jour le plus froid de l'hiver le plus rigoureux, contient assez de chaleur pour faire bouillir pendant des siècles toutes les chaudières du monde entier. Les physiciens l'ont enseigné, mais jamais ils n'ont cru cette chaleur disponible.

Diderot demandait ironiquement combien il faut de boules de neige pour chauffer un four.

Séguin prend la plaisanterie au sérieux.

Il ne faut pas confondre la conjecture hardie et nouvelle de Séguin : une portion du *calorique* contenu dans la vapeur *disparaît* à chaque coup de piston, avec cette assertion, à première vue

identique : la *température* de la vapeur *s'abaisse* à chaque coup de piston.

La dilatation refroidit les gaz. C'était, au jugement de Carnot, un des faits importants de la Physique. La vapeur se dilate dans le cylindre; elle doit, par conséquent, s'y refroidir. Aucun savant ne pouvait l'ignorer.

L'idée nouvelle consiste à dire : « La chaleur *disparaît* et cesse d'exister », au lieu de la croire indestructible, de la dire latente et de chercher où elle se cache.

45. Trois ans après la publication de Séguin, Mayer appuyait sur des preuves les conjectures de l'illustre mécanicien. Il ignorait d'ailleurs, personne ne l'a mis en doute, la publication des idées esquissées dans un Ouvrage intitulé : *De l'influence des chemins de fer et de l'art de les tracer et de les construire.*

Séguin avait dit : « Il me *paraît naturel* que les deux phénomènes (la perte de chaleur et le travail produit) *soient liés par des conditions qui leur assignent des relations invariables.* »

Mayer affirme que chaque unité de chaleur qui disparaît équivaut, il dit même est égale à 367^{kgm}.

L'unité de chaleur est la *calorie,* capable d'élever de 1° la température de 1^{kg} d'eau.

Plus physicien que géomètre et plus philosophe que physicien, Mayer semble, dans ses premières pages, ignorer le langage et les méthodes de la Science.

« Nous pouvons, dit-il, rendre évidente la dépendance de la force de chute, du mouvement et de la chaleur. La chaleur apparaît quand on rapproche les molécules d'un corps. La condensation engendre de la chaleur. Ce qui est vrai pour de petites particules et de petits espaces peut s'appliquer aux grandes masses et aux grandes distances. La chute d'un poids est une véritable diminution du volume de la Terre; elle doit, à ce titre, engendrer de la chaleur. »

De telles comparaisons n'ajoutent rien aux idées de Séguin.

« Le mouvement, dit-il ensuite, ne naît pas de lui-même :

Ex nihilo nihil fit.

» La *chose* dont la dépense produit du mouvement se nomme *force*. La force, comme cause de mouvement, est indestructible. Aucune force ne disparaît sans action correspondante.

Ex nihilo nihil fit, nil fit ad nihilum. »

Mayer pense, comme Descartes, qu'après le choc de deux corps on doit retrouver, dans un partage différent, la force initiale qui les animait.

« L'invariabilité quantitative des grandeurs existantes, dit-il encore, est une loi supérieure de la nature. La force y est soumise aussi bien que la matière.

» Il n'existe, en réalité, qu'une force. Cette force dans les êtres vivants accomplit de continuels changements; aucune action n'est possible sans transformation de force. Le mouvement est une force.

» La force est une cause; l'effet est égal à la cause :

Causa æquat effectum. »

46. Mayer, comme autrefois Kepler, passe sans transition de ces rêveries au langage précis de la Science. Il obtient, par un raisonnement ingénieux et un calcul exact, l'équivalent mécanique de la chaleur et affirme qu'il ne peut varier.

« Le problème, dit-il, peut se résoudre par la quantité de chaleur qui devient latente lorsqu'un gaz se dilate sous pression constante.

Mayer raisonne ainsi : La chaleur nécessaire pour échauffer, à volume constant, 1^{kg} de gaz est moindre que si, la pression restant constante, le gaz éprouvait une dilatation. La différence des deux caloriques spécifiques équivaut au travail produit par la dilatation.

Cet énoncé, traduit en formule, fait connaître l'équivalent mécanique de la chaleur.

La différence des quantités de chaleur nécessaires pour élever de dt la température de 1^{kg} de gaz, à pression constante et à volume constant, est

$$(k'-k)\,dt,$$

k' et k étant les deux caloriques spécifiques.

Le travail produit par la pression p, lorsque le volume s'accroît de dv, est $p\,dv$. On peut donc écrire

$$(k'-k)\,dt = \mathrm{A}p\,dv, \tag{1}$$

A étant l'équivalent calorifique de l'unité de travail et, par conséquent, l'inverse de l'équivalent mécanique de l'unité de chaleur.

L'équation

$$\mathrm{RT} = pv,$$

qui lie la température d'un gaz au volume et à la pression, donne, en remarquant que dv est l'accroissement de volume à pression constante,

$$\frac{dt}{dv} = \frac{p}{\mathrm{R}},$$

et l'équation (1) devient

$$\mathrm{A} = \frac{k'-k}{\mathrm{R}}.$$

Mayer a déduit de cette équation, en acceptant les données expérimentales alors connues,

$$\mathrm{A} = \frac{1}{367}.$$

La chaleur qui élève de 1° la température de 1^{kg} d'eau équivaut au travail nécessaire pour élever 367^{kg} à 1^{m} de hauteur.

47. L'équivalence entre le travail accompli pendant la dilatation à pression constante et la différence des deux caloriques spécifiques peut être acceptée pour les gaz. On commettrait une grave erreur en l'étendant aux corps solides ou liquides. Un travail interne accompagne la dilatation. Une certaine quantité de chaleur doit produire ce travail et s'y consommer. Il est nul pour

les gaz, ou peu s'en faut. C'est par un hasard heureux, dont il n'a pas le mérite, que Mayer, a-t-on dit, a évité l'erreur.

Le jugement est injuste. Mayer dit expressément que, dans la dilatation de l'air, tout le refroidissement représente du travail. Il cite, pour le prouver, une expérience de Gay-Lussac.

« Gay-Lussac, écrit-il, a montré qu'un fluide élastique qui s'écoule d'un vase plein dans un autre vase de même volume, où, préalablement, on a fait le vide, se refroidit dans le premier ballon autant qu'il se réchauffe dans le second. Il en résulte qu'un poids donné de fluide élastique peut doubler, quadrupler de volume ou occuper un espace plus grand encore sans qu'il y ait changement de température, et que l'expansion d'un gaz ne produit par elle-même aucune dépense de chaleur. Le gaz, au contraire, quand il se dilate en *surmontant une pression,* subit un changement de température. »

Les mots *unter einen Drucke* sont imprimés en lettres capitales. Mayer prévoyait-il qu'on ne les regarderait pas?

48. Un corps autre que l'air n'aurait pas même donné une approximation.

1^{kg} d'eau, par exemple, à la température zéro, chauffé à 100°, puis évaporé à cette température, dépense d'abord 100 calories pour s'échauffer en conservant l'état liquide, puis 536 pour s'évaporer à 100° : en tout, 636 calories. Supposons que la vapeur soit produite dans un cylindre dont elle pousse le piston devant elle, en surmontant la pression atmosphérique, 10333^{kg} par mètre carré. Si Ω est la surface du piston et h le chemin parcouru, le travail engendré est le produit de la force $10333\,\Omega$ par le chemin h, Ωh est l'excès du volume de la vapeur à 100°, 1,649, sur le volume primitivement occupé par l'eau, 0,001. Le travail est donc

$$1,6448 \times 10333 = 16995.$$

536 calories ont produit 16995 kilogrammètres; cela représente 1 calorie, environ, pour 31 unités de travail.

Mayer, prétend-on, aurait pu trouver ce chiffre 31, au lieu de 367, qui lui-même est trop faible.

L'assertion est gratuite. Mayer n'ignorait pas que la réduction de 1^{kg} d'eau en vapeur exige un travail attesté par la disparition de la chaleur que les physiciens croyaient latente. Mayer n'a pas commis de faute; il n'avait pas à dire quelles raisons l'en ont préservé.

49. *Expériences de Joule.* — La méthode de Mayer pour la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur ne comporte pas une grande précision. Dans la formule

$$A = \frac{k' - k}{R},$$

R est, pour l'air, égal à peu près à 29 unités. Une erreur de 0,001 sur $k' - k$ peut entraîner sur la valeur de $\frac{1}{A}$, équivalent mécanique de la chaleur une erreur supérieure à 6 unités.

Des recherches de grande précision ont fait connaître le coefficient $\frac{1}{A}$. Le choix de la lettre J pour représenter l'équivalent mécanique de la chaleur, rappelle le rôle de Joule dans cette solution et l'importance de ses travaux.

Les méthodes de Joule sont nombreuses. Il a mesuré d'abord l'échauffement de l'eau sous l'influence d'un travail connu. Ce travail consistait à faire mouvoir de haut en bas, dans un cylindre fermé et rempli d'eau, un piston formé de tubes capillaires. Le frottement engendre de la chaleur qui, mesurée par l'échauffement du liquide, a donné 422 pour l'équivalent mécanique de l'unité de chaleur.

Dans une deuxième série d'expériences, Joule a choqué l'eau par les palettes d'une roue horizontale mise en mouvement par la descente d'un poids. La comparaison du travail à la quantité de chaleur produite a donné, par kilogrammètre, $\frac{1}{429}$ de calorie.

Joule a étudié enfin, dans une troisième série d'expériences, l'échauffement d'un disque métallique tournant dans un champ magnétique. L'analyse de ce phénomène n'appartient pas à la

théorie de la chaleur, mais les principes de Mayer l'expliquent et pouvaient le faire prévoir. L'équivalence de la chaleur produite, au travail qui fait tourner le disque, est une conséquence hardie, mais légitime, du principe de la conservation des forces.

50. Le théorème de Mayer est distinct de celui de Carnot; aucun d'eux n'est la généralisation de l'autre.

Le théorème de Carnot suppose un travail produit par une quantité de chaleur qui passe d'un corps de température donnée sur un autre corps de température plus basse. Dans le théorème de Mayer, les températures ne jouent aucun rôle.

D'après le théorème de Mayer, dans le cas traité par Carnot, le travail produit est proportionnel à la quantité de chaleur disparue. Carnot ne parle que de la chaleur *mise en œuvre*. Les conclusions, très éloignées l'une de l'autre, s'appliquent à des problèmes différents.

51. Le principe de Mayer peut se traduire ainsi : Quand la température d'un corps varie, trois effets se produisent : 1° l'échauffement; 2° le travail intérieur; 3° le travail extérieur.

La quantité de chaleur qu'il faut communiquer au corps se compose de trois parties correspondantes : l'une produit l'échauffement; la deuxième est équivalente au travail qui s'accomplit dans l'intérieur du corps; la troisième, au travail produit par la dilatation, qui repousse les corps voisins avec une force égale à la pression, ou au travail négatif dépensé pour produire la diminution de volume.

Le travail intérieur est complètement inconnu. On élude la difficulté qui en résulte, en considérant deux états bien définis d'un même corps et supposant que l'on passe du premier au second par des changements divers. Le travail interne restera le même; on le fera disparaître sans avoir besoin de le connaître, en retranchant l'un de l'autre les effets des deux transformations.

Les quantités de chaleur employées au seul échauffement sont aussi les mêmes et disparaîtront dans la même soustrac-

tion. La différence des quantités de chaleur dépensées dans deux transformations dont les termes extrêmes sont les mêmes équivaut donc à la différence des travaux extérieurs.

Le principe est justifié par l'accord des conséquences avec l'expérience. On va trop loin en invoquant comme une nécessité mathématique l'égalité des travaux intérieurs. L'état initial et l'état final restant les mêmes, le travail accompli par les forces internes, pendant le passage de l'un à l'autre, pourrait, sans blesser les principes de la science du mouvement, varier avec la loi des changements intermédiaires.

Lorsqu'un système matériel passe d'un état initial connu à un état final également connu, les forces qui le sollicitent étant définies pour chaque état du système, le travail de ces forces dépend, en général, de la série des états intermédiaires. Il n'en devient indépendant que sous certaines conditions bien connues des mécaniciens. Ces conditions sont remplies lorsque, les molécules en présence étant soumises à leurs seules actions mutuelles, ces actions s'exercent entre deux d'entre elles, suivant la droite qui les joint, et proportionnellement à une fonction de la distance. Les actions internes sont-elles soumises à de telles lois? Rien, *a priori,* ne le prouve. L'action de deux molécules ne peut-elle pas être affaiblie par celles qui s'interposent entre elles? Ne peut-elle pas dépendre des vitesses? Si, comme il est impossible d'en douter, les molécules sont plongées dans un milieu impondérable, mais fort actif, l'éther, est-il impossible que ce milieu résiste et que la résistance dépende de la vitesse? Serait-il permis d'appliquer le principe des forces vives aux planètes, si elles se mouvaient dans un milieu résistant?

Ces craintes disparaissent devant l'accord des faits avec la théorie qui n'en tient pas compte; mais on ferait preuve d'ignorance en affirmant qu'elles ne peuvent naître dans un esprit préparé par l'étude de la Mécanique.

52. *Traduction analytique du théorème de Mayer.* — Si l'on désigne par dQ la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un

corps pendant une transformation infiniment petite, la chaleur équivalente au travail externe ayant pour expression $\mathrm{A}p\,dv$ (15), la différence

$$dQ - \mathrm{A}p\,dv,$$

excès de la chaleur totale à fournir sur la chaleur équivalente au travail extérieur, représente la chaleur équivalente à l'échauffement et au travail intérieur. La somme des valeurs de l'expression $dQ - \mathrm{A}p\,dv$ entre deux états d'un corps est indépendante (51) de la série des transformations et déterminée par les états extrêmes seulement. L'intégrale

$$\int(dQ - \mathrm{A}p\,dv)$$

représente donc une fonction déterminée de p et de v. Si l'on représente cette fonction par U, on aura

$$dU = dQ - \mathrm{A}p\,dv.$$

La fonction U existe : telle est l'expression analytique du théorème de Mayer. La lettre Q, au contraire, ne désigne aucune fonction déterminée de p et de v ; dQ est, pour chaque changement infiniment petit, parfaitement défini et n'a rien d'arbitraire; mais la somme des valeurs de dQ dépend des valeurs successives du volume et de la pression; celle des valeurs de dU dépend de l'état initial et de l'état final seulement.

Nous chercherons dans quelques cas simples l'expression de la fonction U.

53. *Gaz parfaits.* — Le gaz satisfaisant aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac et les deux caloriques spécifiques étant supposés constants, nous avons trouvé (14) l'expression de dQ

$$dQ = k\,dt + \frac{k' - k}{\mathrm{R}}\,p\,dv,$$

que l'on peut remplacer, d'après la valeur (46) de A, par

$$dQ = k\,dt + \mathrm{A}p\,dv.$$

On a donc

$$dQ - Ap\,dv = k\,dt;$$

on en conclut

$$dU = k\,dt$$

et

(2) $$U = kT + \text{const.}$$

La constante doit rester arbitraire, car U est défini par sa différentielle seulement.

54. *Liquides.* — Si le corps considéré est un liquide, la dilatation est très petite; le travail extérieur, égal au produit de la pression par l'accroissement de volume, est négligeable, en général, lorsque le liquide ne se vaporise pas.

L'équation

$$dU = dQ - Ap\,dv$$

peut donc être réduite à

$$dU = dQ;$$

mais dQ est le produit du calorique spécifique C par l'accroissement dt de la température, et si, par une seconde simplification qui n'entraîne qu'une erreur insignifiante, on suppose C constant, on aura

$$dU = C\,dt$$

et

(3) $$U = CT + \text{const.}$$

La fonction U, approximativement pour les liquides et exactement pour les gaz parfaits, est proportionnelle à la température absolue; elle ne dépend pas du volume.

55. *Liquide partiellement vaporisé.* — Supposons que le liquide ait atteint la température T, sans qùe le volume du vase qui le contient ait permis à aucune portion de se vaporiser, et que, la température restant la même, on livre au corps un espace progressivement croissant dans lequel l'évaporation se produit. La vapeur, en poussant devant elle la paroi mobile, formée par exemple par un piston, exerce une pression constante p égale

à la tension de la vapeur saturée à la température T. La quantité de chaleur dQ qu'il faut fournir pour évaporer un poids dm de liquide, sans échauffement, est le produit de dm par la chaleur d'évaporation que l'expérience fait connaître et que nous nommons r.

Nous pouvons donc écrire

$$dU = r\,dm - Ap\,dv.$$

r est constant ainsi que p; car toute vapeur est saturée en présence de son liquide, et, à une température constante, la pression de la vapeur saturée est déterminée, aussi bien que la chaleur d'évaporation.

L'intégration donne

$$U = mr - Ap(v - v_0) + U_0, \tag{4}$$

U_0 étant la valeur de U au moment où l'évaporation commence, le volume étant v_0.

On a (54)

$$U_0 = CT;$$

$v - v_0$ est l'accroissement de volume pendant l'opération. Si le poids du liquide évaporé est m, le volume s'accroît de $m(\sigma - s)$, σ étant le volume de 1^{kg} de vapeur et s celui de 1^{kg} de liquide. On a donc

$$U = mr + CT - Apm(\sigma - s).$$

56. L'équation précédente joue un grand rôle dans la théorie des vapeurs. Nous en donnerons immédiatement une application.

Considérons 1^{kg} de liquide enfermé dans un vase de volume donné; quelle que soit la température, le liquide s'évapore en partie et la vapeur saturée occupe la partie du vase laissée libre par le liquide. Si l'on accroît la température, le poids de la vapeur augmente suivant une loi dont l'étude sera faite ultérieurement. On peut, sans connaître cette loi, calculer la quantité de chaleur nécessaire pour produire l'échauffement et faire passer le contenu du vase, liquide et vapeur, de la température T_0 à la température

T_1. Cette quantité se compose de trois parties : chaleur nécessaire pour échauffer le liquide ; chaleur nécessaire pour évaporer une portion du liquide ; chaleur nécessaire pour échauffer la vapeur formée.

La somme de ces trois quantités de chaleur est plus aisée à calculer que chacune d'elles.

Appliquons, pour résoudre le problème, le théorème de Mayer au système considéré. Prenons pour état initial le contenu du vase à la température T_0 ; pour état final, le contenu du vase à la température T_1. Soient x_0 le poids de la vapeur formée dans le premier état, x_1 ce que ce poids devient à la température T_1 : l'accroissement de la fonction U sera, d'après la formule obtenue (55), en nommant r_0 et r_1 les valeurs extrêmes de r, p_0 et p_1 celles de la pression, σ_0 et σ_1 celles du volume de 1^{kg} de vapeur,

$$U_1 - U_0 = CT_1 + r_1 x_1 - Ap_1 x_1(\sigma_1 - s) - CT_0 - r_0 x_0 + Ap_0 x_0(\sigma_0 - s).$$

Aucun travail mécanique externe ne s'est accompli, puisque le volume n'a pas changé. L'accroissement de la fonction U, égal, en général, à l'excès de la chaleur donnée au corps sur l'équivalent du travail extérieur accompli, représentera, dans le cas actuel, la quantité de chaleur cherchée X. Le problème est donc résolu par l'équation

$$(6) \quad X = C(T_1 - T_0) + r_1 x_1 - r_0 x_0 - Ap_1 x_1(\sigma_1 - s) + Ap_0 x_0(\sigma_0 - s).$$

Tout n'est pas connu dans cette valeur de X. Pour la réduire en nombres, cependant, il suffira de calculer les poids de vapeur, x_0 et x_1, au commencement et à la fin de l'opération. Pour toutes les autres quantités introduites dans la formule, des Tables existent qui, de degré en degré, les font connaître avec exactitude.

Pour calculer x_1, remarquons qu'un poids x_1 de vapeur, à la température T_1, occupe, d'après nos notations, un espace $\sigma_1 x_1$; le poids $1 - x_1$ du liquide non vaporisé occupe un espace $(1 - x_1)s$, car on peut négliger la dilatation du liquide. On a donc

$$(1 - x_1)s + \sigma_1 x_1 = v,$$

v étant le volume du vase, et

$$x_1 = \frac{v - s}{\sigma_1 - s}.$$

On aura de même

$$x_0 = \frac{v - s}{\sigma_0 - s},$$

et la valeur de X devient

$$X = C(T_1 - T_0) + r_1 \frac{v - s}{\sigma_1 - s} - r_0 \frac{v - s}{\sigma_0 - s} - Ap_1(v - s) + Ap_0(v - s).$$

Si l'on veut, par exemple, calculer le nombre de calories nécessaires pour porter de 0° à 200° la température de 1^{kg} d'eau enfermé dans un vase de 20^{lit}, sans y ajouter, bien entendu, la chaleur absorbée par le vase lui-même, on supposera $C = 1$, puisque le calorique à peu près constant de l'eau liquide est pris pour unité, et l'on trouvera dans les Tables qui résument les expériences de Regnault :

$$r_0 = 606, \qquad r_1 = 464,$$
$$\sigma_0 = 210, \qquad \sigma_1 = 0,125,$$
$$p_0 = 62, \qquad p_1 = 158922,$$
$$v = 0,020.$$

On a d'ailleurs

$$A = \frac{1}{426},$$

et l'on trouve

$$X = 262,69,$$

62 calories de plus que pour échauffer l'eau liquide sans en réduire aucune partie en vapeur.

57. Revenons à la valeur de U pour le contenu du vase rempli de liquide et de vapeur saturée.

Si, dans cette valeur de U, on suppose $m = 1$, c'est-à-dire si le volume du vase est assez grand pour que la totalité du liquide soit réduite en vapeur saturée, on aura

$$(7) \qquad U = CT + r - Ap(\sigma - s).$$

Si, après l'évaporation terminée, on change le volume ou la

température, de telle sorte qu'aucune portion de vapeur ne se liquéfie, on opère en réalité sur un gaz; la vapeur cesse d'être saturée, elle ne suit pas exactement les lois de Mariotte et de Gay-Lussac; mais on peut, en les appliquant, obtenir une première approximation.

Si l'on nomme k_1 le calorique spécifique à volume constant de ce gaz formé par la vapeur, un accroissement $T' - T$ de la température, quel que soit le changement du volume, accroîtra (53) la fonction U de $k_1(T' - T)$, et l'on a approximativement, pour 1^{kg} de vapeur surchauffée à la température T',

$$U = CT + r - Ap(\sigma - s) + k_1(T' - T) + U_0, \tag{8}$$

C désignant le calorique spécifique du liquide, k_1 celui de la vapeur à volume constant et T la température à laquelle le liquide a été réduit en vapeur saturée.

58. U doit être, en vertu du théorème de Mayer, indépendant de la température T. L'accroissement de la fonction U, en effet, pour un corps quelconque, dépend de l'état initial et de l'état final du corps, et nullement des états intermédiaires. Or, en prenant pour état initial 1^{kg} de liquide, pour état final 1^{kg} de vapeur à la température T' et sous le volume v_1, la température T, à laquelle la conversion en vapeur saturée a eu lieu, est sans influence sur cet état final. Peu importe que le liquide ait été évaporé à la température de 100°, puis échauffé à 300°, ou évaporé à 150° et porté ensuite à la même température 300°, pourvu qu'on lui impose la même température et le même volume : puisqu'il a, par hypothèse, le même poids, il aura la même pression et l'état final sera le même. T doit donc disparaître de l'expression (8). Il faut, pour cela, que la somme

$$CT + r - Ap(\sigma - s) - k_1 T \tag{9}$$

ait une valeur indépendante de T.

Le produit $p\sigma$, puisque la vapeur est considérée comme un gaz, peut être remplacé par $R_1 T$, R_1 étant une constante; σ est en effet le volume de 1^{kg} de ce gaz vapeur, à la température absolue T et

sous la pression p. L'expression (9) devient donc

$$(C - AR_1 - k_1)T + r + Aps;$$

AR_1, en assimilant toujours la vapeur à un gaz dont les caloriques spécifiques sont k_1 et k'_1, est égal (46) à $k'_1 - k_1$ et, par conséquent, l'expression, qui doit être indépendante de T, se réduit à

$$(C - k'_1)T + r + Aps;$$

désignons-la par λ, on aura

$$r = \lambda - (C - k'_1)T - Aps.$$

Le volume s de 1^{kg} de liquide, le mètre cube étant pris pour unité, a une valeur très petite. A est égal à $\frac{1}{426}$; le terme Aps est donc, en général, négligeable. S'il s'agit, par exemple, de la vapeur d'eau, si l'on suppose la température T égale à 373 (100°), on a

$$Aps = \frac{10333}{426} 0,001 = 0,0024.$$

r est égal à 500; on peut donc supprimer Aps et écrire

$$(10) \qquad r = \lambda - (C - k'_1)T,$$

ce qui démontre le théorème suivant :

La chaleur d'évaporation d'un liquide est une fonction linéaire de la température d'évaporation. La différence $C - k'_1$, pour tous les liquides connus, est positive; le calorique spécifique du liquide est plus grand que celui de la vapeur. La chaleur d'évaporation diminue donc avec la température.

Les expériences de Regnault sur la vapeur d'eau sont représentées avec une exactitude très grande par la formule

$$r = 800 - 0,705\,T,$$

qui confirme la loi précédente.

59. Plusieurs remarques, cependant, sont nécessaires :

La mesure du calorique spécifique k' de la vapeur d'eau à pres-

sion constante est fort éloignée de la valeur indiquée par l'équation

$$C - k' = 0,705.$$

C est à très peu près égal à l'unité; on devrait donc avoir

$$k' = 0,295;$$

les mesures directes donnent

$$k' = 0,492.$$

Pour les liquides autres que l'eau, la chaleur d'évaporation est fort loin de décroître proportionnellement à l'accroissement de température. Pour l'éther, par exemple, on a

$$r_{120} = 72,26,$$
$$r_{40} = 89,48,$$
$$\frac{r_{40} - r_{120}}{80} = 0,215;$$

on a aussi

$$r_{50} = 87,72,$$
$$r_{20} = 92,08,$$
$$\frac{r_{20} - r_{50}}{30} = 0,147.$$

Les deux fractions 0,215 et 0,147 sont trop différentes pour que l'on puisse, à aucun degré d'approximation, regarder le rapport comme constant.

Pour l'alcool, le rapport

$$\frac{r_{T_1} - r_T}{T_1 - T}$$

varie entre 0,660 et 0,253; on a

$$r_{130} = 181, \qquad r_{70} = 220,$$
$$r_{80} = 213, \qquad r_0 = 236,$$
$$\frac{r_{70} - r_{130}}{60} = 0,660,$$
$$\frac{r_0 - r_{80}}{80} = 0,253.$$

Pour le chloroforme, comme pour l'eau, le rapport est à peu

près constant. La chaleur d'évaporation peut être représentée par la formule

$$r = 94,43 - 0,1005\,T.$$

En résumé, cependant, les mesures prises pour les divers liquides confirment rarement le théorème relatif à la chaleur d'évaporation.

Il n'en faut tirer aucune conclusion défavorable à la théorie. La démonstration est fondée sur l'application des lois de Gay-Lussac et de Mariotte aux vapeurs voisines de la saturation, et ces lois sont fort éloignées de la vérité.

CHAPITRE IV.

THÉORÈME DE CARNOT.

60. Énoncé du théorème de Carnot. — 61. Nécessité de le corriger et de le compléter. — 62. Progrès dû à Clausius. — 63. Postulatum. — 64. Démonstration du théorème. — 65. Le postulatum n'est pas évident. — 66. Autre postulatum qui conduirait à la même conclusion. — 67. Extension du théorème à un cycle quelconque. — 68. Définition de la fonction S, nommée par Clausius *entropie*. — 69. Entropie d'un gaz. — 70. Entropie d'un liquide. — 71. Entropie d'un liquide partiellement réduit en vapeur. — 72. Expression du volume de la vapeur saturée, déduite de celle de l'entropie, en considérant la vapeur comme un gaz. — 73. Accord de la formule avec les Tables de Regnault pour seize corps différents. — 74. Importance qu'il faut attacher à cet accord.

60. Clausius a fait preuve de modestie en conservant au théorème qui fait l'objet de ce Chapitre le nom illustre de Carnot. Carnot, dans son admirable Opuscule, a étudié seulement le cycle qui porte son nom. Dans l'énoncé des théorèmes relatifs à ce cycle, il laisse subsister une fonction inconnue; Clausius a transformé l'énoncé, l'a rendu applicable à tous les cas, déterminé la fonction et remplacé, dans la démonstration, des hypothèses inacceptables par un postulatum qui n'a jamais été mis en défaut.

Le principe, cependant, appartient à Carnot et, sans discuter les détails, il serait injuste d'attacher aux conséquences de sa découverte un nom, si grand qu'il soit, autre que le sien.

Rappelons d'abord l'énoncé de Carnot :

Si un corps parcourt un cycle compris entre deux lignes isothermes, correspondant aux températures T_1 et T_2, et deux lignes adiabatiques, c'est-à-dire deux lignes correspondant à deux trans-

formations effectuées sans communiquer et sans enlever de chaleur, le rapport entre le travail accompli G et la quantité de chaleur Q, communiquée au corps par l'une des sources de chaleur avec lesquelles il est en communication, est, pour tous les corps, une même fonction des températures T_1 et T_2, $F(T_1, T_2)$.

Les explications données dans le Chapitre consacré aux idées de Sadi Carnot doivent rendre cet énoncé très clair : nous ne faisons que le rappeler. Ajoutons seulement qu'en disant : le corps parcourt un cycle, nous entendons qu'il change de pression, de température et de volume, suivant une loi qui sert de définition au cycle, mais de telle sorte que l'état final soit identique à l'état initial. Les lignes entre lesquelles nous supposons le cycle compris sont celles dont les points ont pour coordonnées les valeurs du volume et de la pression pendant les états successifs du corps.

La fonction $F(T_1, T_2)$ est, d'après Carnot, la même pour tous les corps de la nature. C'est en cela que consiste sa découverte. Si l'on admet qu'il existe des gaz parfaits, ayant des caloriques spécifiques constants, la détermination de la fonction devient facile. Les deux quantités dont elle est le rapport peuvent, en effet, se calculer dans cette hypothèse, et la fonction, connue pour un cas particulier, le sera, par cela même, pour tous les corps. Le calcul a été fait (**24**).

61. Le passage du théorème de Carnot à celui de Clausius est fort simple, mais l'exposition est embarrassée par une difficulté qu'il faut dire :

Le théorème de Carnot, tel que l'illustre inventeur l'énonçait, ne peut plus aujourd'hui être considéré comme exact ; il faut donc non seulement le généraliser, le préciser, mais le rectifier. Il serait plus simple, assurément, de n'en plus parler, de faire connaître le théorème exact et complet. Nous ne manquerons pas de le faire ; mais il n'est pas sans intérêt de montrer, par l'indication de la marche suivie, l'importance du progrès accompli.

En nommant G le travail produit dans le parcours d'un cycle de Carnot, dont les lignes isothermes ont pour températures T_1

et T_2, le théorème primitif est exprimé par la relation

$$G = Q\,F(T_1, T_2),$$

Q étant la chaleur *mise en œuvre*.

La chaleur mise en œuvre, dans les idées de Carnot et de Clapeyron, c'est la quantité de chaleur versée par la source de chaleur de température T_1 et transportée tout entière, par suite du travail accompli, sur celle de température moindre T_2.

Ces deux quantités ne sont pas égales; leur différence, d'après le théorème de Mayer, est proportionnelle au travail accompli G.

L'erreur est grave, mais la faute est légère, et l'idée féconde qui immortalise le nom de Carnot est d'avoir signalé la fonction $F(T_1, T_2)$ invariable avec le corps qui décrit le cycle.

L'énoncé corrigé doit tenir compte de l'inégalité des quantités de chaleur Q_1 et Q_2, l'une versée par la source de température T_1, pendant que la transformation du corps est représentée par la première ligne isotherme; l'autre reçue par la source de chaleur dont la température est T_2. La différence de ces deux quantités, puisque le cycle est fermé, est, en vertu du théorème de Mayer, l'équivalent du travail accompli; et l'on peut écrire

$$AG = (Q_1 - Q_2),$$

A étant l'équivalent, en calories, de l'unité de travail.

Si la chaleur versée par la source T_1 était transformée tout entière en travail, on aurait, en nommant ce travail G_1,

$$AG_1 = Q_1;$$

Q_2 serait égal à zéro et la chaleur versée dans la machine y disparaîtrait tout entière.

Il ne peut en être ainsi. Le rendement d'une machine, rapport du travail accompli G au travail $\frac{Q_1}{A}$ équivalent à la chaleur versée, est toujours moindre que l'unité; il a pour expression

$$\frac{AG}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1};$$

ce *rendement* est une fonction des températures T_1 et T_2, la même pour tous les corps.

Tel est l'énoncé corrigé du théorème de Carnot.

62. *Théorème de Clausius.* — La fonction de T_1 et de T_2, qui représente, pour tous les corps, le rapport $\frac{AG}{Q_1}$, a été obtenue (24) dans le cas d'un gaz parfait. En remarquant que l'on a (46) $\frac{k'-k}{R} = A$, elle est égale à $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$.

Tout devient donc connu dans l'énoncé du théorème. Clausius l'a rendu applicable à un cycle quelconque.

Lorsque, pendant le parcours d'un cycle, la température varie d'une manière continue, l'énoncé primitif n'a plus de sens. Il fallait donc découvrir un théorème général qui, pour le cas d'un cycle de Carnot, prît la forme connue, sans cesser de s'appliquer dans les autres.

Si dQ désigne la quantité de chaleur fournie à un corps pendant un changement infiniment petit, et T la température absolue à laquelle s'accomplit ce changement, l'intégrale

$$\int \frac{dQ}{T},$$

calculée pour un cycle fermé quelconque, est égale à zéro.

L'accord de ce théorème avec l'énoncé corrigé de celui de Carnot est évident quand on l'applique à ce cycle particulier, dans lequel la chaleur est communiquée aux températures T_1 et T_2. Si l'on considère, en effet, successivement les quatre côtés du cycle, sur deux d'entre eux l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ est nulle : ce sont les côtés nommés *adiabatiques*, sur le parcours desquels le corps ne reçoit ni ne restitue de chaleur. Sur les deux autres côtés, la température T est constante, égale pour l'un à T_1, pour l'autre à T_2; en nommant Q_1 et Q_2 les quantités de chaleur versées et reçues sur ces côtés, l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ est donc, pour les deux côtés et par conséquent aussi pour le quadrilatère,

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}.$$

Le théorème de Clausius est donc, dans ce cas, traduit par l'équation

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2},$$

équivalente, évidemment, à

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Il est inutile d'ajouter que, malgré son accord avec l'énoncé corrigé du théorème de Carnot, ou, pour mieux dire, à cause de cet accord, la proposition nouvelle de Clausius n'aurait pu être acceptée sans inconséquence par l'ingénieux esprit dont le nom y reste attaché. Pour Carnot, l'équation nécessaire est

$$\int dQ = 0,$$

d'où l'on déduirait, dans le cas du cycle auquel on a donné son nom,

$$Q_1 - Q_2 = 0.$$

63. Nous admettrons, avec Clausius, le postulatum suivant :

Quels que soient les opérations accomplies et les corps mis en présence, si aucun travail n'a été dépensé, il est impossible d'obtenir pour résultat final un transport de chaleur d'un corps sur un autre plus chaud que lui, les autres corps du système ayant repris chacun leur température, leur volume et leur pression. En d'autres termes, c'est l'énoncé même de Clausius, la chaleur ne peut pas passer, *d'elle-même,* d'un corps plus froid sur un corps plus chaud. Pour que le corps froid cède de la chaleur au corps chaud, il faut dépenser du travail ou produire quelque modification que l'on ne définit pas. Pour se chauffer avec des boules de neige, il faut faire un travail ou adjoindre quelque autre chose.

64. La démonstration du théorème est la conséquence du postulatum.

Supposons que deux cycles de Carnot soient parcourus par deux corps différents, dont les lignes isothermes sont aux mêmes températures T_1 et T_2, et qui tous deux soient capables du même travail G. Cette condition laisse G arbitraire; car, les lignes isothermes qui limitent les deux cycles étant données, on peut disposer des lignes adiabatiques de manière à diminuer ou à grandir autant qu'on le voudra la surface du quadrilatère proportionnelle (15) au travail accompli.

Soient Q_1 la quantité de chaleur versée pendant le parcours du premier cycle par la source de température T_1 et Q_2 celle reçue par la source de température T_2, Q'_1 et Q'_2 les quantités analogues pour le second cycle.

Il faut prouver que l'on a

$$Q_1 = Q'_1, \qquad Q_2 = Q'_2.$$

Le travail étant le même pour les deux cycles, on doit avoir, en effet, en vertu du principe de Mayer (51),

$$Q_1 - Q_2 = Q'_1 - Q'_2.$$

Si le théorème énoncé n'était pas exact, il faudrait que Q_1 et Q_2 fussent tous deux plus petits ou tous deux plus grands que Q'_1 et Q'_2. Il suffit évidemment de prouver qu'ils ne peuvent être tous deux plus grands.

S'il était possible que Q_1 et Q_2 fussent respectivement plus grands que Q'_1 et Q'_2, on pourrait produire, à l'aide du second cycle, une quantité de travail égale à celle que produit le premier, en empruntant à la source de température T_1 une moindre quantité de chaleur, pour en verser une quantité moindre sur la source de température T_2.

Les deux cycles sont réversibles; associons-les en faisant parcourir le premier en sens inverse. Le second, étant parcouru d'abord dans le sens direct, produira une quantité de travail que nous avons nommée G. Ce travail, appliqué au premier cycle, suffira pour qu'il soit parcouru en sens inverse et que la quantité de chaleur Q_2 soit empruntée à la source de température T_2,

Q_1 étant versé sur la source plus chaude de température T_1. Lorsque la double opération sera terminée, le résultat sera le suivant :

Le travail produit par l'un des cycles a été dépensé par l'autre;

La chaleur empruntée à la source de température T_2 pendant le parcours inverse du premier cycle est plus grande que celle qui a été versée sur cette même source pendant le parcours direct du second;

La chaleur versée sur la source de température T_1 pendant le parcours inverse du premier cycle est plus grande que celle qui a été empruntée à la même source pendant le parcours du second.

En résumé : une certaine quantité de chaleur a passé de la source froide à la source chaude, sans dépense de travail et sans aucune modification des corps mis en action.

Un tel résultat est contraire au postulatum (63).

Il n'est donc pas admissible que deux cycles qui produisent le même travail et sont compris entre les mêmes lignes isothermes puissent mettre en œuvre d'inégales quantités de chaleur.

65. Le postulatum admis dans la démonstration précédente n'est pas, il faut l'avouer, d'une entière évidence.

On peut aisément imaginer des expériences dans lesquelles la chaleur passe d'un corps froid sur un corps chaud sans dépense de travail, c'est-à-dire en remplissant la condition qui, à première vue, semble, surtout, dans l'énoncé, rendre le passage impossible. Mais d'autres modifications se produisent, et l'axiome n'est pas en défaut. La chaleur ne passe jamais *d'elle-même,* et une modification s'est produite qui quelquefois, il est vrai, ne semblerait pas, *a priori,* de nature à favoriser le passage.

Considérons, par exemple, 1^{kg} d'air à la température T_2; laissons-le se dilater et empêchons le refroidissement par le contact avec une source indéfinie de chaleur à la température T_2 à laquelle le gaz empruntera de la chaleur. Employons une partie du travail produit par la dilatation, et recueilli par les méthodes bien connues, pour comprimer le gaz dilaté : la compression l'échauffera. Soit T_1 une température obtenue avant l'épuisement

du travail disponible. Continuons la compression en utilisant le travail non encore employé, en mettant, pendant cette seconde période, le gaz en contact avec une source de chaleur de température T_1 qui l'empêche de s'échauffer davantage.

Cette source recevra de la chaleur, et, quand nous aurons employé de cette manière la totalité du travail produit par la dilatation, le gaz, sans que l'opération dans son ensemble ait consommé de travail, aura fait passer la chaleur empruntée à la source de température T_2 sur la source plus chaude de température T_1.

Une telle conclusion n'infirme en rien l'axiome de Clausius. Le gaz, en effet, qui a servi d'instrument ne se retrouve, après l'opération terminée, ni à la même température ni à la même pression.

66. On pourrait, en se rapprochant des idées de Carnot, substituer au postulatum de Clausius un axiome un peu différent :

Pour que la chaleur produise du travail, il est nécessaire que le corps qu'elle quitte soit plus chaud que celui qui la reçoit.

Cet axiome étant accepté, considérons deux cycles de Carnot dont les lignes isothermes correspondent aux mêmes températures T_1 et T_2, et tels que, dans chacun d'eux, la même quantité de chaleur soit versée sur la source la plus froide de température T_2. On peut affirmer que, pour les deux cycles, les quantités de travail seront les mêmes.

Les deux cycles, en effet, étant associés comme dans la démonstration de Clausius, l'un marchant dans le sens direct, l'autre dans le sens rétrograde, si le travail produit par le premier était plus grand que le travail dépensé par l'autre, les deux opérations successives donneraient pour résultat final une certaine quantité de travail produit; la source de température T_2 ayant reçu dans l'une des opérations précisément autant de chaleur qu'elle en rend dans l'autre, la source de température T_1 aurait seule fourni la chaleur équivalente au travail accompli sans l'avoir versée sur une source plus froide qu'elle.

On aurait produit du travail en consommant de la chaleur, sans la faire passer d'un corps froid sur un corps chaud.

67. Le théorème de Carnot modifié par Clausius peut s'énoncer, nous l'avons vu, en disant : Pour un cycle de Carnot, parcouru par un corps quelconque, l'intégrale

$$\int \frac{dQ}{T}$$

est égale à zéro, dQ désignant la quantité de chaleur versée sur le corps pendant un changement infiniment petit, et T la température absolue à laquelle ce changement s'accomplit.

Ce théorème étant vrai pour un cycle de Carnot est vrai, par cela même, pour un cycle quelconque.

Un cycle, en effet, quel qu'il soit, après avoir été représenté par une courbe fermée, lieu des points qui ont pour coordonnées les valeurs successives du volume et de la pression, peut être partagé en d'autres cycles, obtenus en traçant dans son intérieur des lignes arbitraires qui leur servent de contour.

Fig. 15.

Si, par exemple, le cycle $M_1 M_2 M_3 M_4, M_5 M_6 M_7 M_8$ (*fig.* 15) est coupé par les lignes $M_1 M_6$, $M_2 M_5$, $M_3 M_8$, $M_4 M_7$, il pourra être remplacé par les neuf cycles représentés par les cinq quadrilatères et les quatre triangles qui, sur la figure, partagent le contour total. Je veux dire que le travail produit, aussi bien que la chaleur dépensée, resteront les mêmes quand les neuf cycles seront substitués au cycle primitif. Il est clair, en effet, qu'en les supposant tous parcourus dans le même sens, chacun des côtés introduits

sera parcouru deux fois dans l'ensemble des opérations, et dans des sens différents. Il n'exercera donc d'influence ni sur le travail ni sur la chaleur versée sur le corps.

Il résulte que si l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ est nulle pour les cycles partiels, elle le sera pour le cycle total. Les éléments de cette intégrale, relatifs aux côtés qui n'appartiennent pas au contour primitif, se détruisent deux à deux.

D'après cette remarque, on peut remplacer le contour primitif, quel qu'il soit, par un nombre infini de cycles de Carnot infiniment petits, obtenus en considérant une série de lignes isothermes et de lignes adiabatiques infiniment voisines les unes des autres, et l'intégrale relative au cycle total se réduira à la somme des intégrales relatives à ceux des éléments infiniment petits ainsi formés, qui empruntent au cycle primitif une portion de leur contour; les intégrales relatives aux autres sont rigoureusement nulles. Or, pour chacun des éléments qui restent, infiniment petits dans tous les sens, la température T peut être considérée comme constante. L'intégrale $\int dQ$ est, en vertu du théorème de Mayer, proportionnelle à l'aire du cycle, et, par conséquent, infiniment petite du second ordre; il en est donc de même de $\int \frac{dQ}{T}$. La somme de ces infiniment petits du second ordre est nulle à la limite, puisque la somme des arcs infiniment petits du premier ordre de la courbe primitive qui leur servent de côtés et dont le nombre est le même a une valeur finie.

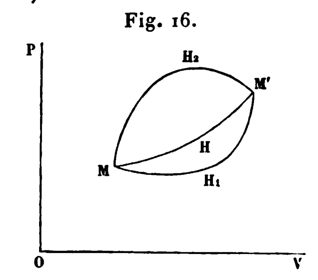
68. L'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ est nulle (67) pour un cycle fermé quelconque, pourvu qu'il soit réversible. Il en résulte que, si l'on donne les valeurs extrêmes des variables qui définissent l'état thermique d'un corps, l'intégrale considérée, entre les limites ainsi définies, sera une fonction déterminée de ces valeurs extrêmes, indépendante des états intermédiaires du corps.

Supposons, par exemple, que, pour caractériser l'état du corps, on adopte le volume v et la pression p, la température étant une fonction déterminée de p et de v. Représentons chaque état, comme

il a été fait pour les gaz (7), par le point indicateur dont les coordonnées sont p et v.

Considérons deux points M et M′, indicateurs de l'état initial et de l'état final (*fig.* 16).

Fig. 16.



Soit MHM′ la route suivie dans la transformation, c'est-à-dire la courbe parcourue par le point indicateur quand il passe de M en M′. Soit MH_1M' une autre route, unissant les mêmes points et représentant une autre série de transformations. Si l'on réunit par une courbe arbitraire MH_2M' le point M′ au point M, on aura représenté deux cycles fermés, différant seulement par ce que, dans l'un, la partie MHM′ sera, dans l'autre, remplacée par MH_1M'. L'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ étant nulle pour les deux cycles, il est nécessaire que, pour les portions par lesquelles ils diffèrent, elle ait dans les deux même valeur; l'intégrale est donc la même pour les deux courbes dont les extrémités sont les mêmes, et ne dépend, par conséquent, que des points extrêmes.

L'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$, prise à partir d'un point initial convenu, est une fonction des coordonnées p et v du point indicateur de l'état final. Elle le serait également de deux autres variables arbitrairement choisies et fonctions déterminées de p et v. Nous poserons

$$\int \frac{dQ}{T} = S;$$

on en conclura

$$\frac{dQ}{T} = dS.$$

L'expression différentielle $\frac{dQ}{T}$ est donc intégrable.

La fonction S, à laquelle Clausius a donné le nom d'*entropie,* joue un rôle important dans les études thermiques.

Cherchons l'expression de l'entropie dans quelques cas simples.

69. *Entropie d'un gaz parfait.* — On a, dans ce cas (53),

$$dQ = k\,dt + Ap\,dv.$$

On en conclut, à cause de l'équation $pv = RT$,

$$\frac{dQ}{T} = \frac{k\,dt}{T} + AR\frac{dv}{v};$$

k étant supposé constant, l'intégration donne, lorsque la température passe de T_0 à T et le volume de v_0 à v,

$$S = \int \frac{dQ}{T} = kl\frac{T}{T_0} + ARl\frac{v}{v_0} + S_0,$$

T_0, v_0 et S_0 étant les valeurs initiales de T, v et S.

70. *Entropie d'un liquide.* — En nommant C le calorique spécifique d'un liquide, on a

$$dQ = C\,dt.$$

Si l'on néglige la petite variation de C, on aura

$$\frac{dQ}{T} = C\frac{dt}{T},$$

$$S = \int \frac{dQ}{T} = Cl\frac{T}{T_0} + S_0,$$

T_0 et S_0 étant les valeurs initiales de T et de S.

71. *Entropie d'un liquide partiellement réduit en vapeur.* — Considérons 1^{kg} de liquide à la température initiale T_0. On élève la température, qui devient égale à T, en fournissant la quantité de chaleur nécessaire et sans permettre au liquide de se vaporiser. On vaporise un poids m à la température T, en donnant l'espace suf-

fisant et fournissant la chaleur nécessaire à l'évaporation; la valeur de dQ, pendant cette seconde période, sera $r\,dm$, r étant la chaleur d'évaporation relative à 1^{kg}; l'entropie s'accroîtra de

$$\int \frac{r\,dm}{T},$$

et, comme r et T sont constants, cette intégrale est

$$\frac{rm}{T}.$$

L'entropie de 1^{kg} de liquide à la température T, dont un poids m est réduit en vapeur saturée à la même température, est

$$C\,l\frac{T}{T_0} + \frac{rm}{T} + S_0.$$

Si le liquide est entièrement réduit en vapeur saturée, m est égal à l'unité, et l'entropie est

$$S = C\,l\frac{T}{T_0} + \frac{r}{T} + S_0.$$

Si l'on suppose, enfin, que le liquide, devenu gaz, soit chauffé à la température T' supérieure à T, l'entropie, s'accroissant suivant la formule (69) trouvée pour les gaz, deviendra, en nommant k_1 et R_1 les constantes relatives à ce gaz,

$$S = C\,l\frac{T}{T_0} + \frac{r}{T} + k_1\,l\frac{T'}{T} + AR_1\,l\frac{v_1}{v} + S_0.$$

72. L'entropie d'une vapeur doit être, comme la fonction U (58), indépendante de T, et la somme des termes

$$(C - k_1)\,l\,T + \frac{r}{T} - AR_1\,l\,v,$$

qui varient avec T, doit être constante.

Si l'on admet pour r l'expression obtenue (58) par des considérations analogues, on en conclura

$$AR_1\,l\,v = \frac{\alpha - \beta T}{T} + (C - k_1)\,l\,T + \gamma,$$

α, β et γ désignant des constantes. Le volume v de 1^{kg} de vapeur à l'état de saturation est lié, par conséquent, à la température par une équation de la forme

$$lv = a + \frac{b}{T} + c\,l\,T,$$

a, b, c désignant des constantes.

La vapeur, quand elle est formée, étant considérée dans ce raisonnement comme un gaz, on peut poser

$$pv = R_1 T,$$

R_1 étant une constante ; par conséquent,

$$lp + lv = l R_1 + l T,$$

et, d'après cette équation, le logarithme de la pression est donné par la formule

$$lp = l R_1 + l T - lv = (l R_1 - a) + (1 - c)\,l\,T \quad \frac{b}{T}.$$

L'expression du logarithme de la pression est donc de même forme que celle du volume.

Les vapeurs, dans la démonstration, ont été assimilées à des gaz parfaits. On leur a appliqué les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, en supposant constants les caloriques spécifiques. On ne doit donc pas regarder les formules obtenues comme rigoureuses.

73. Il est digne de remarque, néanmoins, que la forme trouvée sans rien emprunter à l'expérience représente très exactement, pour un choix convenable des constantes et pour tous les liquides, les Tables de tension des vapeurs saturées.

Les Tableaux suivants en donnent la preuve.

Vapeur d'eau.

$$\log p = 17,44324 - \frac{2795}{T} - 3,8682 \log T.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
243....	0,39	0,39	373....	760,00	763,04
248....	0,60	0,61	383....	1075,37	1081,48
253....	0,93	0,95	393....	1491,28	1499,64
258....	1,40	1,45	403....	2030,28	2045,16
263....	2,09	2,16	413....	2717,6	2738,12
268....	3,11	3,17	423....	3581,2	3608,48
273....	4,60	4,59	433....	4651,6	4683,52
283....	9,16	9,19	443....	5961,7	5997,16
293....	17,39	17,48	453....	7546,4	7581,00
303....	31,55	31,92	463....	9442,7	9469,60
313....	54,91	55,10	473....	11689,0	11701,72
323....	91,98	91,96	483....	14324,8	14297,12
333....	148,79	148,96	493....	17390,4	17306,72
343....	233,09	233,32	503....	20926,4	20757,88
353....	354,64	355,68	573....		59858,36
363....	525,45	526,68	593....		76562,40

L'erreur maxima est de 169^{mm} pour T = 503 (230°), inférieure à 0,01 de la quantité calculée, et correspond à une erreur de 0°,47 sur la température.

Vapeur d'éther.

$$\log p = 13,4231147 - \frac{1729,97}{T} - 1,9787 \log T.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
273....	184,39	184,39	343....	2304,90	2305,82
283....	286,83	287,57	353....	3022,79	3026,97
293....	432,78	434,04	363....	3898,26	3908,26
303....	634,80	636,14	373....	4953,30	4970,78
313....	907,04	907,95	383....	6214,63	6234,36
323....	1264,83	1265,19	393....	7719,20	7719,20
333....	1725,01	1725,02			

L'erreur maxima est de 20^{mm} pour T = 383 (110°), inférieure à 0°,003 de la valeur calculée. Si la température était prise pour inconnue, l'erreur maxima n'atteindrait pas 0°,18.

Vapeur d'alcool.

$$\log p = 21,4468682 - \frac{2743,842}{T} - 4,22482 \log T.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
273....	12,70	12,70	353....	812,91	812,91
283....	24,23	24,71	363....	1189,30	1182,82
293....	44,46	45,72	373....	1697,55	1681,59
303....	78,52	80,84	383....	2367,64	2340,13
313....	133,69	137,20	393....	3231,73	3193,28
323....	219,90	224,42	403....	4323,00	4279,37
333....	350,21	355,00	413....	5674,59	5639,84
343....	541,15	544,70	423....	7318,40	7318,48

L'erreur maxima est de 44^{mm} pour T = 403 (130°); elle est de 0,01 de la pression calculée et correspond à une erreur de 0°,03 sur la température.

Vapeur d'éther chlorhydrique.

$$\log p = 17,04235 - \frac{1747,13}{T} - 3,8721 \log T.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
243....	110,24	110,28	313....	1916	1957,29
248....	145	144,08	323....	2579	2629,51
253....	187	186,02	333....	3400	3460,00
263....	302	300,05	343....	4405	4467,61
273....	465	465,20	353....	5614	5670,52
283....	691	696,28	363....	7047	7085,10
293....	996	1009,95	373....	8722,7	8726,42
303....	1398	1423,87			

L'erreur maxima est de 60^{mm} pour T = 333 (60°); elle est de 0,002 de la pression calculée; elle correspond à une erreur de 0°,6 sur la température.

Vapeur de chloroforme.

$$\log p = 19,2979298 - \frac{2179,142}{T} - 3,9158345 \log T.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
273....	59,72	59,72	363....	1865,22	1864,71
283....	100,47	99,31	373....	2428,54	2428,45
293....	160,47	158,76	383....	3110,99	3110,90
303....	247,51	244,97	393....	3925,74	3924,89
313....	369,26	366,15	403....	4885,10	4883,01
323....	535,05	531,79	413....	6060,16	5996,95
333....	755,44	752,47	423....	7280,62	7277,48
343....	1042,11	1039,79	433....	8734,20	8734,18
353....	1407,64	1406,22			

L'erreur maxima est de 3^{mm} pour T = 413 (140°); elle est de 0,002 de la pression calculée; elle correspond à une erreur de 0°,02 sur la température.

Vapeur de sulfure de carbone.

$$\log p = 12,58852 - \frac{1684}{T} - 1,7689 \log T.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
273....	127,91	127,91	353....	2032,53	2032,51
283....	198,46	198,30	363....	2619,08	2618,48
293....	298,03	297,73	373....	3325,15	3323,54
303....	434,62	434,32	383....	4164,06	4161,07
313....	617,53	617,32	393....	5148,79	5144,32
323....	857,07	857,02	403....	6291,60	6287,81
333....	1164,51	1164,65	413....	7603,96	7599,56
343....	1552,09	1552,24	423....	9095,94	9095,90

L'erreur maxima est de 4^{mm} pour T = 393 (120°), inférieure à 0,001 de la quantité calculée; elle correspond à une erreur de 0°,03 sur la température.

Vapeur de chlorure de carbone.

$$\log p = 19,28670 - \frac{2226,8}{T} - 3,94567 \log T.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule
273....	32,95	32,95	363....	1122,26	1126,87
283....	55,97	55,52	373....	1467,07	1478,33
293....	90,99	89,84	383....	1887,44	1906,71
303....	142,27	140,21	393....	2393,67	2421,45
323....	314,28	310,66	403....	2996,88	3031,11
333....	447,43	443,67	413....	3709,04	3744,48
343....	621,15	618,46	423....	4543,13	4569,34
353....	843,29	843,28	433....	5513,14	5513,16

L'erreur maxima est de 35^{mm} pour $T = 413$ (140°), inférieure à 0,01 de la quantité calculée; elle correspond à une erreur de 0°,4 sur la température.

Vapeur d'acide sulfureux.

$$\log p = 16,99036 - \frac{1604,8}{T} - 3,2198 \log T.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
243....	287,47	287,47	293....	2462,05	2462,05
248....	373,79	372,54	298....	2915,97	2917,84
253....	479,46	477,27	303....	3431,80	3423,571
258....	607,90	604,86	308....	4014,78	4020,65
263....	762,49	758,86	313....	4670,23	4677,74
268....	946,60	942,85	318....	5403,52	5412,11
273....	1165,06	1160,97	323....	6220,01	6228,74
278....	1421,14	1417,45	328....	7125,02	7132,63
283....	1719,55	1716,68	333....	8123,8	8128,54
288....	2064,90	2063,29	338....	9221,4	9221,40

L'erreur maxima est de 9^{mm} pour $T = 318$ (45°), un peu supérieure à 0,001 de la quantité calculée; elle correspond à une erreur de 0°,1 sur la température.

Vapeur d'ammoniaque.

$$\log p = 13,37156 - \frac{1449,83}{T} - 1,8726 \log T.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
243....	866	866	313....	11595	11640
253....	1392	1382	323....	15158	15269
263....	2144	2122	333....	19482	19670
273....	3183	3158	343....	24675	24927
283....	4574	4538	353....	30843	31120
293....	6387	6380	363....	38109	38325
303....	8700	8699	373....	46608	46608

L'erreur maxima est de 277^{mm} pour $T = 353$, inférieure à 0,01 de la pression calculée; elle correspond à une erreur de $0°,3$ sur la température.

Vapeur de protoxyde d'azote.

$$\log p = -17,987082 + \frac{328,05}{T} + 8,7119 \log T.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
248....	15694,88	15697,26	283....	34019,09	34018,80
253....	17586,58	17587,40	288....	37831,66	37832,75
258....	16684,33	16684,33	293....	42027,88	42028,75
263....	22008,05	22007,50	298....	46641,40	46642,38
268....	24579,20	24578,31	303....	51708,55	51712,42
273....	27420,97	27420,19	308....	57268,08	57268,91
278....	30558,64	30558,11	313....	63359,78	63362,80

L'erreur est tellement petite qu'on peut la considérer comme nulle pour toutes les valeurs de T.

Vapeur d'acide carbonique.

$$\log p = 6{,}41443 - \frac{819{,}77}{T} + 0{,}41861 \log T.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
248....	13007,02	12919,32	288....	39646,86	39584,57
253....	15142,44	15142,44	293....	44716,58	44589,21
258....	17582,48	17642,02	298....	50207,32	50532,00
263....	20340,20	20438,31	303....	56119,05	55932,92
268....	23441,34	23551,66	308....	62447,30	62310,90
273....	26906,60	27002,51	313....	69184,45	69184,48
278....	30753,80	30818,50	318....	76314,60	76572,03
283....	34998,65	34998,62			

L'erreur maxima est de 187^{mm} pour T = 303 (30°), inférieure à 0,003 de la quantité calculée; elle correspond à une erreur de 0°,3 sur la température.

Vapeur d'essence de térébenthine.

$$\log p = 18{,}88373 - \frac{2674{,}9}{T} - 3{,}7283 \log T.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
273....	2,07	1,00	383....	185,6	185,60
283....	2,94	1,95	393....	257,21	253,84
293....	4,55	3,60	403....	348,00	341,01
303....	6,87	6,36	413....	464,00	450,61
313....	10,80	10,80	423....	605	586,38
323....	16,98	17,66	433....	775	750,56
333....	26,46	27,95	443....	975,42	952,51
343....	40,64	42,92	453....	1207	1191,29
353....	61,30	64,13	463....	1473	1473,01
363....	90,60	93,46	473....	1771	1801,98
373....	131,11	133,10			

L'erreur maxima est de 31^{mm} pour T = 473 (200°); elle est de 0,017 de la quantité calculée; elle correspond à une erreur de 1° sur la température.

Vapeur d'hydrogène sulfuré.

$$\log p = 8{,}80739 - \frac{992{,}6}{T} - 0{,}51415 \log T.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
248....	3749,00	3749,00	288....	12447	12485,58
253....	4438	4452,02	293....	14151	14170,43
258....	5196	5250,74	298....	16012,00	16012,01
263....	6084	6152,82	303....	18035	18017,70
268....	7066	7166,10	308....	20224	20193,75
273....	8206,00	8298,30	313....	22582	22547,85
278....	9490	9557,05	318....	24954	25085,82
283....	10896	10950,43	323....	27814,00	27814,02

L'erreur maxima est de 100^{mm} pour $T = 268$ ($-5°$); elle est de 0,01 de la quantité calculée; elle correspond à une erreur de 0°,9 sur la température.

Vapeur d'esprit-de-bois.

$$\log p = 22{,}431907 - \frac{2661{,}25}{T} - 4{,}6336 \log T.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
243....	2,67	2,66	343....	857,10	842,97
253....	6,27	6,00	353....	1238,47	1223,99
263....	13,47	12,59	363....	1741,67	1734,80
273....	26,82	24,89	373....	2405,00	2404,96
283....	50,13	46,53	383....	3259	3267,08
293....	88,67	79,05	393....	4341	4356,04
303....	149,99	141,60	403....	5691	5709,01
313....	243,00	232,45	413....	7337	7364,22
323....	381,68	368,38	423....	9361,00	9360,97
333....	579,93	565,40			

L'erreur maxima est de 27^{mm} pour $T = 413$, inférieure à 0,004 de la quantité calculée; elle correspond à une erreur de 0°,5 sur la température.

Vapeur de mercure.

$$\log p = -4{,}79892 - \frac{2010{,}25}{T} + 3{,}8806 \log T.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
273....	0,02	0,00196	493....	34,70	37,48
283....	0,0268	0,0041	513....	58,82	63,06
293....	0,0372	0,0082	533....	96,73	102,62
303....	0,0530	0,0157	553....	155,17	162,06
313....	0,0765	0,0290	573....	242,15	249,13
323....	0,1120	0,0519	593....	368,73	373,73
333....	0,1643	0,0898	613....	548,35	548,34
343....	0,2410	0,1511	633....	797,74	788,43
353....	0,3528	0,2476	653....	1119,65	1112,87
363....	0,5142	0,3960	673....	1587,96	1544,40
373....	0,7455	0,6194	693....	2177,53	2110,13
393....	1,5341	1,4265	713....	2933,99	2841,95
413....	3,059	3,059	733....	3888,14	3777,12
433....	5,900	6,134	753....	5072,43	4958,66
453....	11,00	11,78	773....	6520,25	6435,83
473....	19,90	21,45	793....	8264,96	8264,90

La formule pour les tensions inférieures à 1^{mm} est fort différente de l'observation; mais peut-on accepter avec confiance une mesure de $0^{mm},02$, par exemple? A partir de 100°, la tension du mercure devient mesurable et l'accord est très satisfaisant.

L'erreur maxima est de 114^{mm} pour $T = 753$, inférieure à 0,4 de la quantité calculée; elle correspond à une erreur de 0°,7 sur la température.

Vapeur de soufre.

$$\log p = 19,10740 - \frac{4684,492}{T} - 3,40483 \log T.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
663....	272	272	763....	1422	1423,47
673....	328	329,53	773....	1635	1635,0
683....	395	396,28	783 ...	1871	1870,34
693....	472	473,67	793....	2133	2130,99
703....	560	562,92	803....	2428	2418,90
713....	663	665,30	813....	2739	2735,70
723....	779,8	779,8	823....	3086	3083,24
733....	912	914,9	833....	3465	3463,36
743....	1063	1065,0	843...	3877	3877
753....	1232	1233,98			

L'erreur maxima est de 4^{mm} pour $T = 813$, un peu supérieure à 0,001 de la quantité calculée; elle correspond à une erreur de $0°,1$ sur la température.

74. La formule proposée par Dupré,

$$\log p = \alpha + \frac{\beta}{T} + \gamma \log T,$$

s'accorde avec l'expérience d'une manière très remarquable. L'erreur ne dépasse, dans aucun cas, les incertitudes des mesures les plus soigneusement prises.

Il n'en faut pas conclure l'exactitude théorique de la loi ainsi exprimée. Nous avons, pour trouver cette loi, attribué, contrairement aux faits, les propriétés des gaz parfaits aux vapeurs voisines du point de saturation. L'hypothèse n'est pas justifiée.

Pour apprécier l'importance de l'accord obtenu, il ne faut pas

oublier que trois constantes ont été laissées arbitraires dans la formule. Le calcul les rattachait aux propriétés spécifiques du corps étudié; nous n'en avons pas tenu compte. Les constantes ont été choisies de manière à rendre la formule exacte pour trois valeurs de la température.

Un géomètre n'admettra jamais qu'une courbe soit déterminée par trois points, mais les dessinateurs n'en doutent pas. L'erreur maxima n'a pas de limites. Quelle est l'erreur probable? A défaut d'une solution qui serait fort intéressante, j'ai cherché, par une épreuve tentée au hasard, l'ordre de grandeur du résultat.

J'ai choisi la fonction

$$z = \operatorname{tang}\left(\frac{x}{4} + 20\right),$$

x étant exprimé en degrés. Si l'on pose

$$\log z = \alpha + \frac{\beta}{x} + \gamma \log x,$$

en choisissant α, β et γ de telle sorte que les deux valeurs de z coïncident pour $x = 100$, $x = 200$, $x = 260$.

Voici le Tableau des valeurs intermédiaires :

$$z = \operatorname{tang}\left(20^\circ + \frac{x}{4}\right), \tag{1}$$

$$\log z = -29,41801 + \frac{613,19}{x} + 11,643 \log x. \tag{2}$$

x.	Formule (1).	Formule (2).	x.	Formule (1).	Formule (2).
100....	1,0000	1,0000	200....	2,7474	2,7476
120....	1,1917	0,7942	220....	3,7406	4,3868
140....	1,4281	0,8900	240....	5,6713	7,0769
160....	1,7320	1,1942	260....	11,4301	11,4301
180....	2,1445	1,7654			

Les différences sont plus de vingt fois supérieures à celles que nous obtenons dans le cas des vapeurs.

CHAPITRE V.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES.

75. On ne connaît que deux théorèmes généraux et les problèmes présentent trois inconnues; formation de deux équations. — 76. Une équation différentielle déduite des deux autres s'accorde avec un théorème de Clapeyron. — 77. Équations équivalentes obtenues en prenant pour variables la température et le volume. Équations obtenues en prenant pour variables la température et la pression. — 78. Cas important dans lequel k' est infini; les équations précédentes y sont applicables. — 79. Démonstration de l'une des équations obtenues par un simple changement de variables. — 80. On retrouve un théorème de Clapeyron, en y déterminant la fonction inconnue. — 81. Seconde solution d'un problème déjà résolu. — 82. Seconde solution d'un autre problème. — 83. Accord des résultats.

75. Lorsqu'on a obtenu entre plusieurs variables deux équations distinctes, on peut, par des méthodes bien connues, en déduire un nombre illimité de relations nouvelles qui, souvent fort utiles, fort remarquables et très éloignées de l'évidence, ne diminuent en rien, cependant, l'excès du nombre des inconnues sur celui des équations.

Les grandeurs entre lesquelles la théorie de la chaleur établit une dépendance sont au nombre de cinq : le volume, la pression, la température et les deux caloriques spécifiques. Le théorème de Mayer et celui de Clausius se traduisent l'un et l'autre par une équation. Ces équations conviennent à tous les corps; mais l'état d'un corps est déterminé par deux variables : la température et la pression. Les problèmes à résoudre, quelles que soient les données, présentent trois inconnues. On ne connaît que deux équations applicables à tous les cas; il a été jusqu'ici impossible d'en découvrir une troisième.

On ne doit pas s'en étonner. Le nombre des corps est illimité; solides, liquides ou gazeux, ils ont des caractères et des propriétés différents : leur étude ne doit pas dépendre des mêmes formules.

Il serait téméraire, malgré cette remarque, d'affirmer l'impossibilité de découvrir une troisième relation générale.

L'intégration des équations aux dérivées partielles doit introduire des fonctions arbitraires dont la diversité peut plier une formule à des cas très divers.

Après avoir traduit par des équations les théorèmes généraux, nous déduirons, soit de ces théorèmes directement étudiés, soit des équations combinées et intégrées, un grand nombre de conséquences remarquables et utiles, mais qui n'ajouteront rien, au point de vue mathématique, à la traduction des deux théorèmes. Nous aurons toujours entre trois inconnues deux relations distinctes seulement. Il sera nécessaire, dans chaque étude particulière, d'adjoindre aux équations générales une propriété caractéristique du corps. C'est ainsi que la théorie des gaz repose sur les lois de Gay-Lussac et de Mariotte qui, traduites en formule, rendent le nombre des équations égal à celui des inconnues. Il existe, pour chaque corps, une relation analogue entre le volume, la température et la pression; mais cette relation, si elle était connue, serait sans doute très compliquée.

La traduction des principes en équations équivalentes résulte des énoncés obtenus (51) et (68).

L'expression

$$dQ - \mathrm{A}p\,dv,$$

définie (51), doit être la différentielle d'une fonction déterminée U; dQ désigne la quantité de chaleur qu'il faut fournir au corps pendant une transformation infiniment petite, et $\mathrm{A}p\,dv$ est l'équivalent calorifique du travail extérieur accompli.

C'est le théorème de Mayer.

L'expression

$$\frac{dQ}{T}$$

est la différentielle d'une fonction déterminée S, T désignant la température absolue.

C'est le théorème de Clausius.

dQ, dans les deux expressions précédentes, est déterminé par le changement infiniment petit qui s'est accompli. Ce changement est défini par les accroissements de deux variables que l'on peut choisir arbitrairement. Adoptons le volume v et la pression p, qui deviennent $v + dv$ et $p + dp$. On peut changer d'abord v en $v + dv$, puis, par une seconde transformation, p en $p + dp$. Dans le premier changement, la pression est constante. Le calorique spécifique à pression constante étant désigné par k', il faut donner une quantité de chaleur $k' dt$, dt étant l'élévation de température qui correspond à l'accroissement dv du volume, c'est-à-dire $\frac{dt}{dv} dv$:

$$k' \frac{dt}{dv} dv$$

est donc la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour accroître le volume de dv sans changer la pression. On verra de même qu'en négligeant un infiniment petit du second ordre, pour accroître la pression de dp, le volume restant constant et égal à $v + dv$, la quantité de chaleur à fournir est

$$k \frac{dt}{dp} dp,$$

k étant le calorique spécifique à volume constant. On a donc

$$dQ = k \frac{dt}{dp} dp + k' \frac{dt}{dv} dv,$$

et les deux théorèmes peuvent s'énoncer en disant : Les expressions

$$k \frac{dt}{dp} dp + k' \frac{dt}{dv} dv - \mathrm{A} p\, dv,$$

$$\frac{k}{\mathrm{T}} \frac{dt}{dp} dp + \frac{k'}{\mathrm{T}} \frac{dt}{dv} dv$$

sont l'une et l'autre intégrables.

Les conditions nécessaires et suffisantes sont, d'après une théorie bien connue,

$$\frac{d}{dv}\left(k\frac{dt}{dp}\right) = \frac{d}{dp}\left(k'\frac{dt}{dv} - \mathrm{A}p\right),$$

$$\frac{d}{dv}\left(\frac{k}{\mathrm{T}}\frac{dt}{dp}\right) = \frac{d}{dp}\left(\frac{k'}{\mathrm{T}}\frac{dt}{dv}\right).$$

En effectuant les différentiations indiquées et multipliant la seconde équation par T, ces équations deviennent

$$(1) \qquad (k'-k)\frac{d^2t}{dp\,dv} + \frac{dk'}{dp}\frac{dt}{dv} - \frac{dk}{dv}\frac{dt}{dp} = \mathrm{A},$$

$$(2) \qquad (k'-k)\frac{d^2t}{dp\,dv} + \frac{dk'}{dp}\frac{dt}{dv} - \frac{dk}{dv}\frac{dt}{dp} = \frac{k'-k}{\mathrm{T}}\frac{dt}{dp}\frac{dt}{dv}.$$

Les premiers membres sont les mêmes ; on peut donc égaler les seconds membres et écrire l'équation plus simple

$$(3) \qquad (k'-k)\frac{dt}{dp}\frac{dt}{dv} = \mathrm{AT}.$$

76. L'équation (3), dont l'importance est très grande, a été obtenue déjà sous une forme moins précise.

Clapeyron a démontré (33) que la quantité de chaleur $d\mathrm{Q}$, qu'il faut fournir lorsque, la température étant constante, le volume s'accroît de dv, a pour expression

$$(4) \qquad d\mathrm{Q} = \frac{1}{\varphi(t)}\frac{dp}{dt}\,dv.$$

L'équation (3) traduit ce théorème et détermine la fonction inconnue $\varphi(t)$.

On a, en effet, pour une transformation quelconque,

$$d\mathrm{Q} = k\frac{dt}{dp}\,dp + k'\frac{dt}{dv}\,dv.$$

Si l'on suppose la température constante, par conséquent $dt = 0$, on a

$$dt = \frac{dt}{dp}\,dp + \frac{dt}{dv}\,dv = 0,$$

et, en remplaçant $\frac{dt}{dp}dp$ par sa valeur déduite de cette équation, l'expression de dQ devient

$$dQ = (k' - k)\frac{dt}{dv}dv. \tag{5}$$

On déduit de l'équation (3)

$$(k' - k)\frac{dt}{dv} = AT\frac{dp}{dt};$$

car on a

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{\frac{dt}{dp}},$$

puisque, dans le calcul de $\frac{dp}{dt}$, p étant considéré comme fonction de t et de v, et, dans celui de $\frac{dt}{dp}$, t étant fonction de p et de v, les deux dérivées sont calculées l'une et l'autre en supposant le volume v constant. L'équation (5) deviendra donc

$$dQ = AT\frac{dp}{dt}dv, \tag{6}$$

équation fort importante qui s'accorde avec celle de Clapeyron en y remplaçant $\varphi(t)$ par $\frac{1}{AT}$.

77. Les équations (1), (2) et (3) ont été obtenues en adoptant p et v pour variables indépendantes. Ce choix n'est pas toujours le plus commode. On peut adopter t et v ou t et p; on pourrait même introduire avec avantage des variables nouvelles définies en fonction des trois premières. Les règles du Calcul différentiel, qui permettent de faire la transformation, ne peuvent pas, bien entendu, donner de relations distinctes des premières et accroître le nombre des équations du problème. Elles donnent aux mêmes équations une forme nouvelle quelquefois plus commode.

Au lieu de transformer les relations (1) et (2) par le changement de la variable indépendante, il est plus aisé d'adopter, dès le début du calcul, les variables qu'on veut conserver. Soient v et t ces variables, la pression p étant considérée comme une fonction de la température et du volume.

L'équation

$$dQ = k\frac{dt}{dp}dp + k'\frac{dt}{dv}dv$$

devra être transformée; la différentielle dp doit être exprimée en fonction de dt et de dv. On a, pour faire cette substitution,

$$dt = \frac{dt}{dp}dp + \frac{dt}{dv}dv;$$

par conséquent,

$$dQ = k\,dt + (k' - k)\frac{dt}{dv}dv.$$

Pour achever la transformation demandée, il nous resterait à mettre $\frac{dt}{dv}$ sous la forme qui convient au choix des variables indépendantes t et v. On devrait écrire

$$\frac{dt}{dv} = -\frac{\frac{dp}{dv}}{\frac{dp}{dt}}.$$

Il est plus simple et en même temps plus avantageux, par un motif que nous dirons, de ne pas introduire ces dérivées de p et de poser

$$(7) \qquad (k' - k)\frac{dt}{dv} = l;$$

par conséquent,

$$(8) \qquad dQ = k\,dt + l\,dv.$$

On peut écrire l'équation (8) immédiatement. Par cela seul que dQ est une fonction linéaire de dp et de dv, il en est une aussi de dt et de dv, et il est évident que le coefficient de dt, dans l'expression de dQ, doit être égal au calorique spécifique k, à volume constant; car, en faisant $dv = 0$, dQ doit, par définition, se réduire à $k\,dt$.

La valeur de l, définie par l'équation (7), est connue aussi par la relation (6), qui donne la valeur de dQ pour $dt = 0$; on a

$$(9) \qquad l = AT\frac{dp}{dt}.$$

Mais, sans déterminer l *a priori*, la valeur (8) de dQ peut être adoptée.

Pour exprimer le théorème de Mayer et de Clausius, nous avons à écrire que les expressions

$$dQ - Ap\,dv = k\,dt + l\,dv - Ap\,dv,$$

$$\frac{dQ}{T} = k\frac{dt}{T} + l\frac{dv}{T}$$

sont l'une et l'autre intégrables.

Les deux conditions sont

$$\frac{dk}{dv} = \frac{dl}{dt} - A\frac{dp}{dt}, \tag{10}$$

$$\frac{1}{T}\frac{dk}{dv} = \frac{1}{T}\frac{dl}{dt} - \frac{l}{T^2}. \tag{11}$$

La comparaison de ces deux équations donne

$$l = AT\frac{dp}{dt};$$

c'est précisément l'équation (9), qu'il était inutile, on le voit, de supposer connue à l'avance.

La substitution de la valeur de l dans l'équation (10) donne

$$\frac{dk}{dv} = AT\frac{d^2p}{dt^2}. \tag{12}$$

Adoptons maintenant pour variables p et t. Nous pourrions transformer l'expression de dQ et y remplacer dv par sa valeur en fonction des différentielles adoptées dp et dt; mais il est plus simple d'écrire immédiatement

$$dQ = k'\,dt + g\,dp,$$

k' étant le calorique spécifique à pression constante, puisque, par définition, pour $dp = 0$, dQ doit se réduire à $k'dt$. Il serait aisé, mais inutile, de chercher immédiatement la valeur de g. Les théorèmes de Mayer et de Clausius la feront connaître.

Il faut exprimer, pour traduire ces théorèmes, que les expres-

sions

$$(13)\qquad dQ - Ap\,dv = k'\,dt + g\,dp - Ap\,dv,$$

$$(14)\qquad \frac{dQ}{T} = k'\frac{dt}{T} + g\frac{dp}{T}$$

sont l'une et l'autre intégrables.

Nous ne pouvons évidemment pas espérer obtenir, par cette troisième traduction des deux théorèmes, des relations réellement nouvelles : la forme seule sera différente.

La première des expressions précédentes n'est pas suffisamment préparée; elle contient encore la différentielle dv. On peut la faire disparaître en ajoutant à l'expression la somme

$$Ap\,dv + Av\,dp.$$

Cette somme étant la différentielle exacte du produit Apv, la condition d'intégrabilité que nous voulons exprimer restera la même et l'expression (13) sera remplacée par

$$(15)\qquad k'\,dt + g\,dp + Av\,dp.$$

Les conditions d'intégrabilité des expressions (15) et (14) sont

$$(16)\qquad \frac{dk'}{dp} = \frac{dg}{dt} + A\frac{dv}{dt},$$

$$(17)\qquad \frac{1}{T}\frac{dk'}{dp} = \frac{1}{T}\frac{dg}{dt} - \frac{g}{T^2}.$$

La comparaison de ces équations donne

$$(18)\qquad g = -AT\frac{dv}{dt},$$

et, par la substitution de cette valeur de g dans (16), on a

$$(19)\qquad \frac{dk'}{dp} = -AT\frac{d^2v}{dt^2}.$$

78. L'introduction de la lettre l (77) n'a pas eu pour but seulement de simplifier l'écriture : elle fait rentrer dans la démonstration un cas important qui, sans cela, se trouverait exclu.

Si la pression est liée à la température par une équation indépendante du volume, le calorique spécifique à pression constante k' est infini ou, pour mieux dire, il cesse d'exister.

Comment échauffer le corps à pression constante, si la température est liée à la pression par une équation nécessaire? L'introduction de la lettre k' ayant été évitée, nos formules s'appliquent à ce cas comme aux autres.

Le cas dont nous parlons est de grande importance : c'est celui d'un liquide enfermé dans un vase clos qu'il ne remplit pas. Il se réduit partiellement en vapeur. L'ensemble de la vapeur et du liquide, étudié pour la première fois par Clapeyron (34) comme formant *une* substance déterminée, présente la singularité dont nous parlons. La vapeur étant nécessairement saturée, la pression dépend de la température et non du volume. Les équations (77) n'ont pas à être examinées de nouveau : elles conviennent à ce corps comme aux autres.

79. L'équivalence des équations obtenues quand on exprime les mêmes théorèmes, en adoptant des variables différentes, est évidente *a priori*. Il n'est pas sans intérêt, néanmoins, d'en donner une vérification et, pour cela, nous déduirons, par un simple changement de variables, l'équation (12)

$$\frac{dk}{dv} = \mathrm{AT}\frac{d^2p}{dt^2},$$

dans laquelle v et t sont les variables indépendantes, de la formule (3)

$$(k'-k)\frac{dt}{dp}\,\frac{dt}{dv} = \mathrm{AT},$$

dans laquelle les variables sont p et v.

Différentions l'équation (3) par rapport à p, nous obtiendrons

$$(k'-k)\frac{d^2t}{dp\,dv}\,\frac{dt}{dp} + (k'-k)\frac{dt}{dv}\,\frac{d^2t}{dp^2} + \left(\frac{dk'}{dp} - \frac{dk}{dp}\right)\frac{dt}{dp}\,\frac{dt}{dv} = \mathrm{A}\,\frac{dt}{dp}.$$

En remplaçant $(k'-k)\dfrac{d^2t}{dp\,dv}$ par sa valeur déduite de l'équa-

tion (1), on obtient

$$\frac{dt}{dp}\left(\mathrm{A}-\frac{dk'}{dp}\frac{dt}{dv}+\frac{dk}{dv}\frac{dt}{dp}\right)+(k'-k)\frac{dt}{dv}\frac{d^2t}{dp^2}+\left(\frac{dk'}{dp}-\frac{dk}{dp}\right)\frac{dt}{dp}\frac{dt}{dv}=\mathrm{A}\frac{dt}{dp}.$$

Remplaçant $(k'-k)\frac{dt}{dv}$ par sa valeur déduite de (3) $\frac{\mathrm{AT}}{\frac{dt}{dp}}$, cette équation devient, après des réductions évidentes,

$$(20)\qquad \frac{dk}{dv}\frac{dt}{dp}-\frac{dk}{dp}\frac{dt}{dv}=-\frac{\mathrm{AT}\frac{d^2t}{dp^2}}{\left(\frac{dt}{dp}\right)^2}.$$

Pour substituer, dans cette équation, aux variables v et p les variables t et v, il faut calculer les dérivées qui y figurent en adoptant les variables nouvelles.

Si nous désignons par $\left(\frac{dk}{dv}\right)$ la dérivée de k par rapport à v, lorsque t est considéré comme constant, on aura, en continuant à désigner par $\frac{dk}{dp}$ et $\frac{dk}{dv}$ les dérivées de k prises, et en adoptant p et v pour variables indépendantes,

$$\left(\frac{dk}{dv}\right)=\frac{\frac{dk}{dp}dp+\frac{dk}{dv}dv}{dv},$$

avec la condition $dt=0$, c'est-à-dire

$$0=\frac{dt}{dp}dp+\frac{dt}{dv}dv,$$

ce qui donne, pour $\left(\frac{dk}{dv}\right)$, l'expression

$$\left(\frac{dk}{dv}\right)=\frac{\frac{dk}{dv}\frac{dt}{dp}-\frac{dk}{dp}\frac{dt}{dv}}{\frac{dt}{dp}}.$$

Le premier membre de l'équation (20) peut donc être remplacé par

$$\left(\frac{dk}{dv}\right)\frac{dt}{dp};$$

on a d'ailleurs, en appliquant les règles du changement de la variable indépendante, quand on considère successivement p comme fonction de t et t comme fonction de p, v étant constant dans les deux cas,

$$\frac{d^2 p}{dt^2} = -\frac{\dfrac{d^2 t}{dp^2}}{\left(\dfrac{dt}{dp}\right)}.$$

L'équation (20) devient donc

$$\frac{dk}{dv} = \mathrm{AT}\frac{d^2 p}{dt^2}.$$

80. L'équation (6)

$$dQ = \mathrm{AT}\frac{dp}{dt}\,dv,$$

démontrée (76) pour un corps quelconque lorsque la température reste constante, donne, si on l'applique à une vapeur en présence de son liquide, un théorème célèbre, découvert (34), sous une forme incomplète il est vrai, par Clapeyron.

Si l'on considère, dans un vase de volume v, un liquide partiellement évaporé remplissant de vapeur saturée la portion du vase qu'il n'occupe pas, en accroissant le volume de dv, la température restant la même, on déterminera la formation d'un poids dx de vapeur; et, pour former cette vapeur, il faudra fournir une quantité $r\,dx$ de chaleur, sans quoi il y aurait refroidissement. L'équation (6) devient donc, dans ce cas,

$$r\,dx = \mathrm{AT}\frac{dp}{dt}\,dv,$$

$r\,dx$ étant la quantité de chaleur nécessaire pour l'évaporation du poids dx et, par conséquent, r le calorique d'évaporation pour 1^{kg} de vapeur formée à la température T.

Le rapport $\frac{dx}{dv}$ du poids de la vapeur à l'accroissement de volume, à la température T, est indépendant de la quantité de vapeur. On peut donc le remplacer par $\frac{1}{\sigma - s}$, qui, pour 1^{kg} de liquide évaporé, représente le même rapport; σ étant le volume de

la vapeur et s celui du liquide qu'elle remplace, $\sigma - s$ est en effet l'accroissement de volume. On a donc

$$\frac{r}{\sigma - s} = \mathrm{AT}\frac{dp}{dt}$$

ou

$$r = \mathrm{AT}\frac{dp}{dt}(\sigma - s):$$

c'est le théorème de Clapeyron.

81. L'équation (12)

$$\frac{dk}{dv} = \mathrm{AT}\frac{d^2p}{dt^2},$$

transformation purement analytique (79) des deux équations fondamentales, pourrait être substituée à l'une d'elles. Elle ne constitue, au point de vue analytique, aucun accroissement dans le nombre des propriétés communes à tous les corps; elle n'en est pas moins d'une grande importance.

Appliquons cette équation, comme la précédente, à l'étude d'un liquide partiellement réduit en vapeur, et pour lequel nous avons trouvé directement (54, 71) l'expression des fonctions U et S.

Le corps considéré pèse 1^{kg}; enfermé dans un vase clos de volume v, il se compose en partie de liquide, en partie de vapeur saturée à la température T.

La pression p de la vapeur saturée à la température T est indépendante du volume et, par conséquent, dans l'équation

$$\frac{dk}{dv} = \mathrm{AT}\frac{d^2p}{dt^2},$$

le second membre est indépendant de v. L'intégrale de l'équation est, par conséquent,

$$k = \mathrm{AT}v\frac{d^2p}{dt^2} + \mathrm{F(T)}, \tag{21}$$

F(T) étant une fonction arbitraire de T; arbitraire, bien entendu, quand on parle des conséquences déduites de la seule équation (12), mais, en réalité, inconnue qu'il faudra déterminer.

Le calorique spécifique à volume constant k, qui forme le premier

membre de l'équation (21), n'est ni celui du liquide ni celui de la vapeur, mais celui du mélange dont les proportions varient avec la température.

La fonction F(T) est aisée à déterminer.

L'équation convenant, en effet, à toutes les valeurs du volume v peut s'appliquer au cas où v est égal au volume s de 1^{kg} de liquide. Il n'y a pas, dans ce cas, place pour la vapeur; k devient alors le calorique spécifique du liquide, nous pouvons le traiter comme une constante connue C. On aura

$$C = ATs\frac{d^2p}{dt^2} + F(T)$$

et, en éliminant F(T),

(22) $$k - C = AT(v - s)\frac{d^2p}{dt^2}.$$

En portant cette valeur de k dans l'expression

$$dQ = k\,dt + AT\frac{dp}{dt}\,dv$$

de la chaleur (77) nécessaire pour un changement infiniment petit, on a

$$dQ = C\,dt + AT(v - s)\frac{d^2p}{dt^2}\,dt + AT\frac{dp}{dt}\,dv.$$

En portant cette valeur de dQ dans les expressions

$$dU = dQ - Ap\,dv,$$
$$dS = \frac{dQ}{T},$$

on peut calculer U et S. On a

$$dU = C\,dt + AT(v - s)\frac{d^2p}{dt^2}\,dt + AT\frac{dp}{dt}\,dv - Ap\,dv,$$
$$dS = C\frac{dt}{T} + A(v - s)\frac{d^2p}{dt^2}\,dt + A\frac{dp}{dt}\,dv.$$

L'intégration donne

$$U = CT \quad + AT(v - s)\frac{dp}{dt} - Ap(v - s),$$
$$S = C\,lT + A(v - s)\frac{dp}{dt},$$

une constante arbitraire pouvant, comme toujours, être ajoutée à U et à S.

Si l'on compare ces expressions à celles déjà obtenues (54, 71),

$$U = mr + CT - Apm(\sigma - s),$$
$$S = Cl(T) + \frac{mr}{T};$$

en remarquant que, m étant le poids de la vapeur formée, $m(\sigma - s)$ est l'accroissement de volume produit par l'évaporation à partir de la valeur initiale du volume quand tout est liquide, on a

$$m(\sigma - s) + s = v;$$

par conséquent,

$$m(\sigma - s) = v - s.$$

La comparaison des valeurs de U donne

$$r = AT(\sigma - s)\frac{dp}{dt},$$

formule importante déjà démontrée (80).

La comparaison des valeurs de S donne

$$\frac{r}{T} = A(\sigma - s)\frac{dp}{dt}:$$

c'est la même formule.

82. La formule (22)

$$k - C = AT(v - s)\frac{d^2p}{dt^2}$$

permet de résoudre un problème déjà traité (55).

Quelle est la quantité de chaleur nécessaire pour porter, en vase clos, 1^{kg} de liquide d'une température initiale T_0 à une température finale donnée T?

La difficulté d'une étude directe résulte de la décomposition, nécessaire en apparence, de la quantité de chaleur cherchée en trois parties distinctes :

Il faut échauffer le liquide;

Échauffer la vapeur déjà formée à la température T_0 et, successivement, toutes les portions qui se forment à des températures inférieures à T;

Il faut fournir la chaleur d'évaporation à des températures variables pour un poids total de liquide évaporé, *a priori* inconnu.

Chacune de ces parties de la somme est plus difficile à calculer que la somme elle-même.

Le corps considéré, en effet, n'est ni liquide ni vapeur : c'est une substance pesant 1^{kg} enfermée dans le vase. Quels que soient l'état actuel de cette substance et le poids de la vapeur déjà formée, le calorique spécifique à volume constant a pour expression

$$k = C + AT(v - s)\frac{d^2p}{dt^2}.$$

Nous opérons précisément à volume constant. La quantité de chaleur à fournir pour un accroissement dt de température est donc $k\,dt$, et le problème est résolu par la formule

$$X = \int_{T_0}^{T} k\,dt = \int_{T_0}^{T} C\,dT + \int_{T_0}^{T} AT\frac{d^2p}{dt^2}(v-s)\,dt.$$

v et s sont l'un et l'autre indépendants de T; on a donc

$$\int AT\frac{d^2p}{dt^2}(v-s)\,dt = A(v-s)\left(T\frac{dp}{dt} - p\right),$$

et l'intégration entre les limites T_0 et T donne

$$X = C(T - T_0) + A(v-s)\left(T\frac{dp}{dt} - p - T_0\frac{dp_0}{dt} + p_0\right).$$

Le terme $C(T - T_0)$ est la quantité de chaleur qui servirait à échauffer le liquide, s'il restait liquide; le second terme représente l'accroissement dû à la chaleur d'évaporation, qui elle-même se trouve diminuée par la différence entre le calorique spécifique du liquide et celui de la vapeur.

Supposons, par exemple, que 1^{lit} d'eau à $0°$ soit enfermé dans une marmite de 20^{lit}. On veut porter la température à $200°$. Quelle sera la quantité de chaleur nécessaire?

Le calorique spécifique de l'eau, C, peut être supposé constant et égal à l'unité : il faut, par définition, 1^{cal} pour échauffer de un degré 1^{kg} d'eau.

Le volume v, égal à 20^{lit}, sera représenté par $0,02$ et s par $0,001$, puisque le mètre cube est notre unité de volume; A est (48) $\frac{1}{426}$. On a

$$T_0 = 273, \qquad T = 473.$$

Les valeurs de p et de $\frac{dp}{dt}$ sont fournies par les Tables.

On a

$$p = 158922,$$

et l'on trouve

$$\frac{dp}{dt} = 3303,8,$$

$$p_0 = 62,$$

$$\frac{dp_0}{dt} = 4,466.$$

La substitution de ces valeurs donne

$$X = 262,69.$$

83. Le problème résolu par l'intégration d'une équation différentielle a été traité déjà (55) comme application directe du théorème de Mayer. Il importe de comparer les deux solutions.

Nous avions trouvé

$$X = C(T - T_0) + (v - s)\left(\frac{r_1}{\sigma_1 - s} - \frac{r_0}{\sigma_0 - s} - Ap_1 + Ap_0\right).$$

Les deux expressions ont des termes communs. En égalant la somme des autres dans les deux formules, nous aurons

$$\frac{r_1}{\sigma_1 - s} - \frac{r_0}{\sigma_0 - s} = AT_1\left(\frac{dp}{dt}\right)_1 - AT_0\left(\frac{dp}{dt}\right)_0,$$

que l'on peut écrire

$$\frac{r_1}{\sigma_1 - s} - AT_1\left(\frac{dp}{dt}\right)_1 = \frac{r_0}{\sigma_0 - s} - AT_0\left(\frac{dp}{dt}\right)_0.$$

L'équation de Clapeyron

$$r = AT(\sigma - s)\frac{dp}{dt}$$

nous apprend (80) que les deux membres de cette équation sont l'un et l'autre égaux à zéro.

CHAPITRE VI.

FONCTIONS CARACTÉRISTIQUES.

84. Les théorèmes de Mayer et de Clausius ne laissent pas les fonctions S et U arbitraires. — 85. Ils permettent de choisir, sans s'imposer aucune condition, la fonction H, nommée par M. Massieu *caractéristique*. — 86. H étant connu, on peut calculer p en fonction de t et de v. — 87. Expression de k. — 88. Expression de $k'-k$. — 89. Autre fonction caractéristique H′ dont les variables indépendantes sont p et t. — 90. Expression de v; expression de k'; expression de $k'-k$. — 91. Recherche de la fonction H pour un gaz parfait. — 92. Recherche de la fonction H pour une vapeur saturée; on n'en peut déduire que des résultats connus.

84. Les théorèmes de Mayer et de Clausius fournissent deux équations seulement entre trois inconnues. Ils ne permettent pas la solution générale du problème.

M. Massieu a remarqué, fort ingénieusement, que l'impossibilité de déduire des équations fondamentales la solution que, dans chaque cas, il importerait de connaître, n'en empêche pas la détermination explicite. Une fonction arbitraire de deux variables, inconnue dans chaque cas particulier, indéterminée dans l'étude générale, permet d'exprimer toutes les inconnues.

On peut réduire le problème à la recherche de cette fonction caractéristique du corps étudié.

Les inconnues à déterminer étant la température et les deux caloriques spécifiques, considérés comme fonctions du volume et de la pression, on peut dire, sous une forme générale, qu'il faut trouver, pour chaque corps, trois relations entre ces cinq quantités. Trois quelconques d'entre elles seront fonctions des deux autres.

Pour obtenir, sans s'attacher à aucun cas particulier, toutes les solutions possibles, il semble naturel de se donner les fonctions désignées par U et par S (51, 68), dont les dérivées sont liées très simplement aux grandeurs considérées comme inconnues.

Mais ces fonctions ne sont pas indépendantes, et le choix qu'on en fait ne peut être arbitraire.

Si l'on prend, par exemple, t et v pour variables, on a (76)

$$dQ = k\,dt + AT\frac{dp}{dt}\,dv,$$

$$dU = k\,dt + A\left(T\frac{dp}{dt} - p\right)dv,$$

$$dS = k\frac{dt}{T} + A\frac{dp}{dt}\,dv;$$

par conséquent,

$$\frac{dU}{dt} = k, \qquad \frac{dS}{dt} = \frac{k}{T}$$

et

$$\frac{dU}{dt} = T\frac{dS}{dt}. \tag{1}$$

Lors donc que S est choisi, U n'est plus arbitraire.

85. M. Massieu a défini une fonction H, qu'il nomme *caractéristique,* dont les fonctions U et S peuvent se déduire, et que les théorèmes généraux laissent complètement arbitraire.

Cette fonction H a pour expression

$$H = ST - U, \tag{2}$$

les variables adoptées, cela est essentiel, étant t et v.

L'équation (2) donne

$$\frac{dH}{dt} = S + T\frac{dS}{dt} - \frac{dU}{dt}$$

et, à cause de (1),

$$\frac{dH}{dt} = S. \tag{3}$$

L'équation (2) donne

$$(4)\qquad U = ST - H = T\frac{dH}{dt} - H.$$

S et U, comme nous l'avons annoncé, se déduisent donc tous deux de H. Les équations (3) et (4) les font connaître.

86. L'équation (2), différentiée par rapport à v, donne

$$\frac{dH}{dv} = T\frac{dS}{dv} - \frac{dU}{dv};$$

mais on a, d'après les définitions de S et de U,

$$\frac{dS}{dv} = A\frac{dp}{dt},$$

$$\frac{dU}{dv} = AT\frac{dp}{dt} - Ap;$$

par conséquent,

$$(5)\qquad \frac{dH}{dv} = Ap.$$

Cette équation, lorsque H est connu, fait connaître la relation qui lie p à v et à T.

87. Nous avons, en prenant pour variables t et v,

$$dU = k\,dt + \left(AT\frac{dp}{dt} - Ap\right)dv:$$

c'est l'équation qui sert de définition à la fonction U.

On en déduit

$$k = \frac{dU}{dt};$$

mais

$$U = T\frac{dH}{dt} - H:$$

par conséquent,

$$k = \frac{d}{dt}\left(T\frac{dH}{dt} - H\right) = T\frac{d^2H}{dt^2}.$$

88. L'équation

$$(6)\qquad (k'-k)\frac{dt}{dp}\frac{dt}{dv}=\text{AT}$$

permet de calculer la différence $k'-k$ des deux caloriques spécifiques.

Les variables indépendantes étant t et v, il faut d'abord transformer l'équation (6), dans laquelle elles sont p et v. Remplaçons $\frac{dt}{dv}$ par sa valeur

$$\frac{dt}{dv}=-\frac{\frac{dp}{dv}}{\frac{dp}{dt}},$$

L'équation (6) devient

$$k'-k=-\frac{\text{AT}\left(\frac{dp}{dt}\right)^2}{\frac{dp}{dv}}$$

et, en remplaçant p par sa valeur déduite de (5),

$$(7)\qquad (k'-k)=-\text{T}\frac{\left(\frac{d^2\text{H}}{dt\,dv}\right)^2}{\frac{d^2\text{H}}{dv^2}}.$$

89. En adoptant pour variables indépendantes t et p, au lieu de t et v, on peut obtenir une autre fonction génératrice H' qui, arbitraire comme la première, donne comme elle, quand elle est déterminée, la solution complète du problème.

Cette fonction est

$$(8)\qquad \text{H}'=\text{ST}-\text{U}-\text{A}pv;$$

elle ne doit contenir que les variables t et p; v, qui y figure, y doit être remplacé par sa valeur en fonction de p et de t.

La différentielle totale de H' est

$$d\text{H}'=\text{T}\,d\text{S}+\text{S}\,d\text{T}-d\text{U}-\text{A}p\,dv-\text{A}v\,dp,$$

mais on a

$$\text{T}\,d\text{S}=d\text{Q},$$
$$d\text{U}=d\text{Q}-\text{A}p\,dv;$$

par conséquent,

$$dH' = S\,dt - A\,v\,dp$$

et

(9) $$\frac{dH'}{dt} = S, \qquad \frac{dH'}{dp} = -A\,v.$$

L'équation (8) donne

$$U = T\frac{dH'}{dt} - Apv - H' = T\frac{dH'}{dt} + p\frac{dH'}{dp} - H'.$$

On a enfin, par la définition de S,

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\left(k'\,dt - AT\frac{dv}{dt}\,dp\right);$$

par conséquent,

$$k' = T\frac{dS}{dt}$$

et, d'après (9),

$$k' = T\frac{d^2H'}{dt^2}.$$

90. L'équation

(10) $$(k' - k)\frac{dt}{dp}\,\frac{dt}{dv} = AT$$

nous permettra de déterminer k.

Les variables choisies étant p et t, nous remplacerons d'abord les dérivées $\frac{dt}{dp}$ et $\frac{dt}{dv}$ par leurs valeurs

$$\frac{dt}{dp} = -\frac{\frac{dv}{dp}}{\frac{dv}{dt}},$$

$$\frac{dt}{dv} = \frac{1}{\frac{dv}{dt}}.$$

L'équation (10) devient

$$k' - k = -AT\frac{\left(\frac{dv}{dt}\right)^2}{\frac{dv}{dp}}$$

et, d'après l'équation (9),

$$k' - k = T \frac{\left(\frac{d^2 H'}{dt\, dp}\right)^2}{\frac{d^2 H'}{dp^2}}.$$

91. Nous terminerons cette indication d'une théorie ingénieuse, à laquelle de récents travaux semblent promettre une importance nouvelle, par la détermination, dans deux cas fort simples, de la fonction caractéristique.

Considérons d'abord les gaz parfaits.

L'équation qui définit dU,

$$dU = k\, dt + (k' - k) \frac{dt}{dv} dv - Ap\, dv,$$

si l'on suppose (46)

$$\frac{k' - k}{R} = A,$$

$$pv = RT,$$

se réduit à

$$dU = k\, dt.$$

On en déduit

$$U = kT.$$

On a

$$dS = \frac{k\, dt}{T} + AR \frac{dv}{v};$$

par conséquent,

$$S = klT + ARlv.$$

Ces valeurs ont été obtenues déjà (52, 69).

On en déduit

$$\text{(11)} \qquad H = ST - U = kTlT + ARTlv - kT.$$

Il ne faudrait pas croire que cette fonction H puisse servir à l'étude des gaz. Nous avons, pour l'obtenir, supposé toutes les propriétés connues; elle ne peut donner que des identités.

La pression p est déterminée par la formule

$$Ap = \frac{dH}{dv}.$$

La valeur de H donne

$$\frac{dH}{dv} = \frac{ART}{v},$$

et la relation

$$p = \frac{RT}{v}$$

est une de celles qui nous ont servi à calculer H.

La formule

$$k = T\frac{d^2H}{dt^2}$$

donne l'identité

$$k = k,$$

et l'équation

$$k' - k = -T\frac{\left(\frac{d^2H}{dt\,dv}\right)^2}{\frac{d^2H}{dv^2}}$$

la réduit à

$$k' - k = AR.$$

92. Considérons en second lieu une vapeur saturée.

La relation

$$p = \varphi(T),$$

qui, dans ce cas, lie la température à la pression, ne permet pas de prendre pour variables p et T. La fonction H' n'existe pas, c'est H qu'il faut chercher.

Nous avons, en général (**81**),

$$\frac{dk}{dv} = AT\frac{d^2p}{dt^2}.$$

Le second membre étant, dans le cas supposé, indépendant de v, l'intégration donne

$$(12) \qquad k = ATv\frac{d^2p}{dt^2} + F(t),$$

F(t) étant une fonction inconnue de t.

Pour déterminer cette fonction comme nous l'avons fait (**81**), nous supposerons que, la température T étant invariable, le volume v se réduise à l'espace s, occupé par 1^{kg} de liquide; le corps

sera tout entier ramené à l'état de liquide, sans qu'aucune portion puisse être réduite en vapeur, et l'équation (12) donnera

$$C = A s T \frac{d^2 p}{dt^2} + F(t), \tag{13}$$

C désignant le calorique spécifique du liquide; en retranchant les deux équations, $F(t)$ s'élimine et l'on a

$$k = C + (v - s) AT \frac{d^2 p}{dt^2}.$$

Cette valeur de k, introduite dans les expressions de dU et de dS,

$$dU = k\,dt + AT \frac{dp}{dt} dv - Ap\,dv,$$

$$dS = \frac{k\,dt}{T} + A \frac{dp}{dt} dv,$$

donne

$$dU = AT \frac{d^2 p}{dt^2} (v - s)\,dt + C\,dt + AT \frac{dp}{dt} dv - Ap\,dv,$$

$$dS = A(v - s) \frac{d^2 p}{dt^2} dt + \frac{C}{T} dt + A \frac{dp}{dt} dv.$$

Elles sont l'une et l'autre intégrables et l'on en déduit

$$U = AT(v - s) \frac{dp}{dt} - Ap(v - s) + CT,$$

$$S = A(v - s) \frac{dp}{dt} + C\,l T;$$

par conséquent,

$$H = ST - U = CT\,lT + Ap(v - s) - CT. \tag{14}$$

Cette fonction H, comme la précédente, ne pourra nous donner que des relations déjà connues.

L'équation (86)

$$\frac{dH}{dv} = Ap,$$

en remarquant que p dépend de T seulement, donne l'identité

$$p = p.$$

L'équation

$$k = T \frac{d^2 H}{dt^2}$$

donne

$$k = AT(v - s)\frac{d^2 p}{dt^2} + C,$$

valeur déjà obtenue (81).

Si, enfin, l'on cherche k' par la formule

$$k' - k = -T \frac{\left(\frac{d^2 H}{dt\, dp}\right)^2}{\frac{d^2 H}{dv^2}},$$

$\frac{d^2 H}{dv^2}$ étant nul, $k' - k$ est infini, comme cela doit être (78).

CHAPITRE VII.

QUELQUES THÉORÈMES.

93. Équations générales des lignes isothermes et des lignes adiabatiques. — 94. Équivalence des quadrilatères dans lesquels ces lignes peuvent partager le plan. — 95. Équation différentielle qui exprime cette propriété quand on suppose les quadrilatères infiniment petits. Cette équation exprime, sous une forme nouvelle, un théorème déjà connu. — 96. Démonstration directe de la constance des parallélogrammes. — 97, 98, 99. Transformation du théorème par les évaluations diverses du même parallélogramme. — 100. Définition et expression du coefficient de dilatation, du coefficient de compressibilité, de la chaleur de dilatation à pression constante et à volume constant. — 101. Relations entre ces divers coefficients; les unes sont des identités, les autres des formes diverses du même théorème.

93. L'état thermique d'un corps peut être défini par le volume et la pression. Les autres éléments sont liés, par des équations nécessaires, à ces deux variables indépendantes, dont ils sont des fonctions déterminées. Nous avons jusqu'ici introduit dans nos formules trois inconnues seulement : la température et les deux caloriques spécifiques. On ne trouverait aucun avantage, au point de vue mathématique, à changer ces inconnues ou à en accroître le nombre. Les équations n'en deviendraient plus faciles ni à intégrer ni à résoudre. D'autres grandeurs, cependant, intéressent les physiciens et s'imposent à notre attention. L'application à leur étude des formules transformées par leur introduction est le but de ce Chapitre.

La courbe dont les points ont pour coordonnées les valeurs successives du volume et de la pression caractérise chaque transformation d'un corps.

Les lignes isothermes et les lignes adiabatiques doivent être mentionnées particulièrement.

Les lignes isothermes correspondent aux transformations accomplies à température constante. Hyperboles équilatères pour les gaz parfaits, droites parallèles à l'axe des volumes pour un liquide partiellement réduit en vapeur, les lignes isothermes, variables d'un corps à l'autre, restent le plus souvent inconnues.

Les lignes adiabatiques correspondent aux changements pendant lesquels le corps ne reçoit ni ne cède de chaleur : la compression l'échauffe ou la dilatation le refroidit. La quantité de chaleur qu'il contient, aurait dit Carnot, ne change pas. Cet énoncé, pour les physiciens, n'aurait plus aujourd'hui de sens.

En adoptant nos notations habituelles, l'équation générale des lignes isothermes est

$$T = \alpha.$$

T, dans cette équation, est la fonction de la pression et du volume qui représente la température, α est une constante, paramètre caractéristique de chaque ligne.

Les lignes adiabatiques ont pour équation

$$S = \beta,$$

S désignant l'entropie exprimée en fonction de la pression et du volume; β est une constante, paramètre caractéristique de chaque ligne.

La fonction S, en effet (68), est définie par l'équation

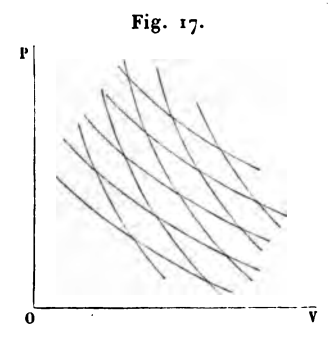
$$dS = \frac{dQ}{T},$$

dQ étant la quantité de chaleur qu'il faut fournir au corps dans la transformation considérée; $dQ = 0$ est la condition caractéristique d'une transformation adiabatique; dS, proportionnel à dQ, est donc nul aussi, et S est constant. Il ne faudrait pas dire : dQ étant nul, Q est constant : dQ n'est la différentielle d'aucune fonction.

94. Les lignes isothermes et les lignes adiabatiques varient d'un corps à l'autre. Tous les systèmes ont une propriété commune : ces lignes, quel que soit le corps étudié, peuvent partager le plan en quadrilatères juxtaposés, d'égale surface.

Considérons, en effet (*fig.* 17), la série des lignes isothermes, correspondant à des accroissements égaux $\Delta\alpha$ du paramètre α, et celle des lignes adiabatiques, correspondant à des accroissements égaux $\Delta\beta$, du paramètre β.

Fig. 17.



Le cycle de Carnot, compris entre les lignes définies par les valeurs α et $\alpha+\Delta\alpha$, β et $\beta+\Delta\beta$ des paramètres, a, d'après le théorème de Mayer, une surface équivalente à la quantité totale de chaleur qu'il faut fournir au corps pendant le parcours de ce cycle. L'équation

$$dQ = T\,dS,$$

intégrée sur chaque côté, fera connaître cette quantité de chaleur. Sur deux des côtés du cycle, S est constant et dQ égal à zéro ; sur les deux autres, T est constant, et la somme des valeurs de dQ est le produit de T par l'accroissement $\Delta\beta$ de S. La quantité totale de chaleur qu'il faut fournir au cycle est, par conséquent,

$$(\alpha+\Delta\alpha)\,\Delta\beta - \alpha\,\Delta\beta = \Delta\alpha\,\Delta\beta.$$

Si G représente l'aire du cycle, mesure du travail accompli pendant le parcours, on a

$$\text{(1)} \qquad AG = \Delta\alpha\,\Delta\beta\,;$$

$\Delta\alpha$ et $\Delta\beta$ étant constants, tous les quadrilatères sont équivalents.

95. $\Delta\alpha$ et $\Delta\beta$ peuvent être tous deux infiniment petits. Le plan sera alors divisé par les lignes isothermes et les lignes adiabatiques en parallélogrammes infiniment petits d'égale surface.

Ce théorème, sans déterminer les deux systèmes de lignes, établit entre eux une dépendance. L'un d'eux étant supposé connu, l'autre est défini par une équation aux dérivées partielles du premier ordre. L'une des lignes du second système peut être choisie arbitrairement, les autres sont alors déterminées. Il ne semble pas utile d'insister sur cette proposition, rendue évidente par l'étude géométrique du problème.

Les lignes isothermes ayant pour équation

$$T = \alpha,$$

et les lignes adiabatiques étant représentées par

$$S = \beta,$$

l'équivalence des quadrilatères ayant pour côtés les lignes qui correspondent à des accroissements égaux de α et de β est exprimée par l'équation

$$\frac{dT}{dp}\frac{dS}{dv} - \frac{dT}{dv}\frac{dS}{dp} = C, \tag{2}$$

C désignant une constante qui, d'après l'expression $\frac{\Delta\alpha\,\Delta\beta}{A}$, trouvée pour la surface d'un quadrilatère, doit être égale au coefficient A.

La surface comprise entre les lignes dont les équations sont

$$\begin{aligned} T &= \alpha, & T &= \alpha + \Delta\alpha, \\ S &= \beta, & S &= \beta + \Delta\beta, \end{aligned}$$

calculée par les méthodes du Calcul différentiel, sans qu'il y ait nullement à faire intervenir la signification et l'origine des fonctions S et T, est, en effet,

$$\frac{\Delta\alpha\,\Delta\beta}{\frac{dS}{dv}\frac{dT}{dp} - \frac{dS}{dp}\frac{dT}{dv}}.$$

La comparaison avec la formule (1) donne

$$(3) \qquad \frac{dS}{dv}\frac{dT}{dp} - \frac{dS}{dp}\frac{dT}{dv} = A.$$

L'équation (3), qui exprime l'équivalence des parallélogrammes, traduit, sous une forme nouvelle, un théorème déjà connu.

On a, en effet, par la définition de la fonction S,

$$dS = \frac{dQ}{T};$$

en remplaçant dQ par sa valeur, cette équation devient

$$dS = \frac{1}{T}\left(k\frac{dt}{dp}dp + k'\frac{dt}{dv}dv\right).$$

On en déduit

$$\frac{dS}{dp} = \frac{k}{T}\frac{dt}{dp},$$

$$\frac{dS}{dv} = \frac{k'}{T}\frac{dt}{dv}.$$

Ces valeurs de $\frac{dS}{dp}$ et de $\frac{dS}{dv}$ font prendre à l'équation (3) la forme

$$(k'-k)\frac{dt}{dp}\frac{dt}{dv} = AT,$$

équation bien connue (75).

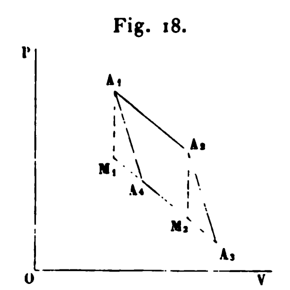
96. L'identité des théorèmes connus avec l'énoncé obtenu (**94**), suffisamment démontré pour le cas où le parallélogramme est infiniment petit, peut être rendue évidente d'une manière plus directe.

Le parallélogramme infiniment petit $A_1A_2A_3A_4$ (*fig.* 18), compris entre les deux lignes isothermes A_1A_2, A_3A_4 et deux lignes adiabatiques A_1A_4 et A_2A_3, peut se mesurer en menant par les points A_1 et A_2 deux parallèles A_1M_1 et A_2M_2 à l'axe des pressions, et remplaçant la surface cherchée par le parallélogramme, de

même base et de même hauteur, $A_1A_2M_1M_2$. Ce parallélogramme a pour mesure

$$G = dv\, A_1M_1,$$

Fig. 18.



dv étant la différence entre les abscisses des points A_1 et A_2, et A_1M_1 l'accroissement de pression qui, pour une même valeur du volume, correspond à un accroissement de température $d\alpha$. On a évidemment

$$A_1M_1 = \frac{dp}{dt}\, d\alpha.$$

On a d'ailleurs, en général,

$$dQ = k\, dt + AT\frac{dp}{dt}\, dv;$$

dans le cas considéré, dQ est égal à $T\, d\beta$ et dt à zéro; par conséquent

$$dv = \frac{T\, d\beta}{AT\frac{dp}{dt}} = \frac{d\beta}{A\frac{dp}{dt}}$$

et

$$G = A_1M_1\, dv = \frac{d\alpha\, d\beta}{A}.$$

La surface G est donc constante lorsque $d\alpha$ et $d\beta$ le sont.

97. La surface infiniment petite $A_1A_2A_3A_4$ peut être évaluée de diverses manières. En égalant les expressions obtenues à $\frac{d\alpha\, d\beta}{A}$,

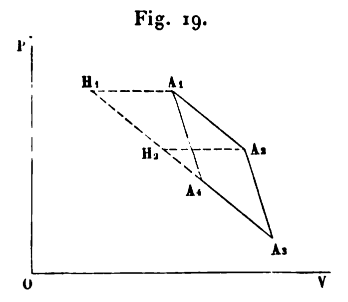
nous obtiendrons plusieurs traductions différentes de la même relation.

Si, par les extrémités de l'un des côtés d'un parallélogramme, on mène deux parallèles terminées au côté opposé, on forme, quelle que soit la direction de ces parallèles, un parallélogramme équivalent au premier.

Nous prendrons successivement pour côté un côté isotherme A_1A_2 et un côté adiabatique A_1A_4, en dirigeant les parallèles, soit dans la direction de l'axe des volumes, soit dans la direction de l'axe des pressions; nous obtiendrons quatre expressions différentes de la surface : l'une d'elles a déjà été obtenue (*fig.* 18).

Par les extrémités A_1 et A_2 du côté isotherme A_1A_2, menons (*fig.* 19) les parallèles A_1H_1, A_2H_2 à l'axe des volumes ter-

Fig. 19.



minés au côté A_3A_4. Le parallélogramme $A_1A_2H_1H_2$, équivalent au premier, a pour expression

$$A_1H_1\,dp,$$

dp étant la diminution de pression qui, pour une température constante, correspond à un accroissement $d\beta$ de la fonction S, et A_1H_1 l'accroissement de volume qui, pour une pression constante, correspond à un accroissement dx de la température. On doit avoir

$$\frac{dx\,d\beta}{A} = A_1H_1\,dp$$

ou

$$(4) \qquad A\frac{A_1H_1}{dx} = \frac{d\beta}{dp};$$

$\frac{A_1H_1}{d\alpha}$, rapport de l'accroissement de volume à l'accroissement de température, la pression étant constante, représente la dérivée $\frac{dv}{dt}$; $\frac{d\beta}{dp}$ peut être remplacé par $\frac{dQ}{T\,dp}$.

L'équation (4) établit donc une relation entre les rapports $\frac{A_1H_1}{d\alpha}$ et $\frac{dQ}{dp}$ dont la signification physique est évidente : $\frac{A_1H_1}{d\alpha}$, le rapport de l'accroissement de volume à l'accroissement de température, fait connaître le coefficient de dilatation; $\frac{dQ}{dp}$ est le rapport de la quantité de chaleur fournie au corps à l'accroissement de pression, la température étant constante. Cette quantité de chaleur est la chaleur dégagée par la compression et qu'il faut enlever au corps, lorsque l'on diminue son volume par un accroissement de pression, pour que la température ne s'élève pas.

Le calcul direct de chacun des deux membres de l'équation (4) ne peut manquer d'en vérifier l'exactitude.

Le premier membre

$$A\frac{A_1H_1}{d\alpha}$$

représente

$$A\frac{dv}{dt};$$

$\frac{dQ}{dp}$ est le rapport de la quantité de chaleur versée sur le corps quand le point indicateur passe de A_1 en A_2, à la différence de pression dp entre les deux points.

On a, en général (77),

$$dQ = k\,dt - AT\frac{dv}{dt}dp;$$

dt étant nul dans le trajet isotherme A_1A_2, on a

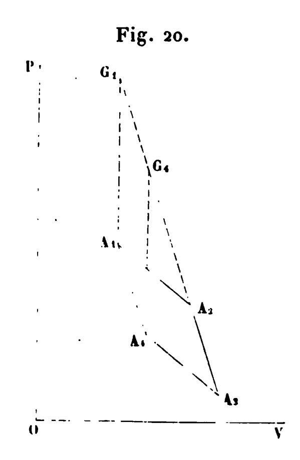
$$\frac{dQ}{dp} = -AT\frac{dv}{dt}.$$

Mais dp est une longueur qui doit être prise en valeur absolue, et

les deux membres de l'équation (4) se réduisent l'un et l'autre à $A\frac{dv}{dt}$.

98. Par les extrémités A_1 et A_4 du côté adiabatique A_1A_4, me-

Fig. 20.



nons les parallèles A_1G_1 et A_4G_4 à l'axe des pressions, jusqu'au côté opposé A_2A_3.

Le parallélogramme $A_1A_2A_3A_4$ a pour mesure

$$A_1G_1\,dv,$$

dv étant la différence des volumes qui correspondent aux points A_1 et A_4, c'est-à-dire à deux points dont la température diffère de $d\alpha$ sur une même ligne adiabatique.

A_1G_1 est la variation de pression, à volume constant, correspondant à une quantité de chaleur $dQ = T\,d\beta$ fournie au corps.

L'équation

$$dv\,A_1G_1 = \frac{d\alpha\,d\beta}{A}$$

peut s'écrire

$$(5) \qquad A\frac{dv}{d\alpha} = \frac{d\beta}{A_1G_1} = \frac{dQ}{T\,dp}.$$

Les deux membres ont, cette fois encore, une interprétation physique :

$\frac{dv}{d\alpha}$, rapport de l'accroissement de volume à l'accroissement de température pour une même ligne adiabatique, est l'inverse du coefficient d'échauffement par compression ;

$\frac{dQ}{dp}$ est le rapport de la chaleur dQ, versée sur le corps, à l'accroissement correspondant dp de la pression, le volume restant constant.

L'équation (5) établit une relation remarquable entre ces deux rapports qui semblent, à première vue, n'avoir rien de commun. On peut la vérifier par le calcul direct de ses deux membres.

Pour calculer $\frac{dv}{d\alpha}$, considérons l'équation générale

$$dQ = k\,dt + AT\frac{dp}{dt}\,dv;$$

dQ est nul, dt est égal à $d\alpha$; la valeur absolue de $\frac{dv}{d\alpha}$ est donc

$$\frac{k}{AT\frac{dp}{dt}}.$$

L'équation

$$dQ = k\frac{dt}{dp}\,dp + k'\frac{dt}{dv}\,dv$$

donne, dv étant nul,

$$\frac{dQ}{dp} = k\frac{dt}{dp};$$

$\frac{dt}{dp}$ étant l'inverse de $\frac{dp}{dt}$, ces valeurs rendent l'équation (5) identique.

99. Par les extrémités du côté adiabatique A_1A_4, menons enfin des parallèles A_1H_1 et A_4H_4 (*fig.* 22) à l'axe des volumes, terminées au côté opposé A_3A_4 du quadrilatère.

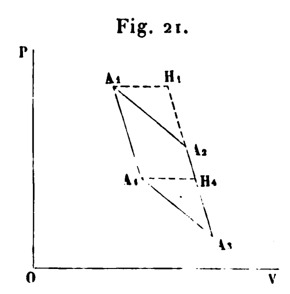
La surface du quadrilatère a pour expression

$$A_1H_1\,dp,$$

dp étant la différence des pressions qui correspondent aux points A_1 et A_4, c'est-à-dire à un accroissement $d\alpha$ de température sur une même ligne adiabatique.

$A_1 H_1$ est la variation de volume, à pression constante, lorsque le corps reçoit une quantité dQ de chaleur égale à $T\,d\beta$.

Fig. 21.



L'équation

$$A\,d\alpha\,d\beta = A_1 H_1\,dp$$

peut s'écrire

$$(6) \qquad A\frac{d\alpha}{dp} = \frac{A_1 H_1}{d\beta} = \frac{A_1 H_1 . T}{dQ}.$$

Les deux membres peuvent s'interpréter: $d\alpha$ est l'accroissement de température dû à un accroissement de pression dp, quand on ne communique ni n'enlève aucune quantité de chaleur. Le premier membre caractérise l'échauffement du corps par compression.

$\frac{A_1 H_1}{dQ}$ est le rapport de l'accroissement de volume à la quantité de chaleur nécessaire pour le produire, la pression restant constante.

Les deux membres de l'équation (6) peuvent être calculés directement; leur égalité devient évidente.

$\frac{d\alpha}{dp}$ est l'inverse du rapport $\frac{dp}{dt}$, quand on suppose $dQ = 0$.

On a, en général,

$$dQ = k'\,dt - AT\frac{dv}{dt}\,dp;$$

par conséquent, dQ étant nul et dt égal à $d\alpha$,

$$\frac{d\alpha}{dp} = AT\frac{\frac{dv}{dt}}{k'}.$$

L'équation

$$dQ = k \frac{dt}{dp} dp + k' \frac{dt}{dv} dv$$

donne, dp étant nul,

$$\frac{dQ}{dv} = k' \frac{dt}{dv},$$

et ces valeurs rendent l'équation (6) identique.

100. Les divers coefficients spécifiques étudiés par les physiciens s'expriment simplement en fonction des grandeurs introduites dans nos calculs.

Nous devons en citer quelques-uns.

Coefficient de dilatation. — Nous le désignerons par Δ_1 ; on a, par définition,

$$\Delta_1 = \frac{1}{v} \frac{dv}{dt},$$

v étant considéré comme une fonction de la température T et de la pression p.

Coefficient de dilatation à volume constant. — On a donné le nom, fort mal choisi, de coefficient de dilatation à volume constant, au rapport de l'accroissement de pression à l'accroissement de température, rapporté à l'unité de pression, le volume étant constant. En le désignant par Δ_2, la définition équivaut à la formule

$$\Delta_2 = \frac{1}{p} \frac{dp}{dt},$$

p étant exprimé en fonction de t et de v.

Coefficient de compressibilité. — On désigne ainsi le rapport de la diminution de volume à l'accroissement de pression, lorsque la température est maintenue constante, ce rapport étant rapporté à l'unité de volume. En le désignant par Δ_3, on a

$$\Delta_3 = -\frac{1}{v} \frac{dv}{dp}.$$

Chaleur de dilatation à pression constante. — On désigne ainsi le rapport de la quantité de chaleur communiquée au corps à l'accroissement du volume, lorsque la température reste constante. Nous le désignerons par l. Il est inutile d'insister sur la nécessité d'enlever de la chaleur à un corps que l'on comprime, si l'on veut qu'il ne s'échauffe pas.

Le coefficient l est donné par la formule

$$dQ = k\,dt + l\,dv;$$

car, dt étant supposé nul, l représente le rapport de la quantité de chaleur communiquée au corps à l'accroissement du volume. On a trouvé (77)

$$l = AT\frac{dp}{dt} = (k' - k)\frac{dt}{dv};$$

l'égalité de ces expressions (76) est bien connue.

Chaleur latente de dilatation à volume constant. — On désigne sous ce nom le rapport de la quantité de chaleur fournie au corps, quand la température reste constante, à l'accroissement infiniment petit de la pression. Ce coefficient g est le coefficient de dp dans l'équation

$$dQ = k'\,dt + g\,dp,$$

et nous avons trouvé (77)

$$g = -AT\frac{dv}{dt}.$$

On a, en vertu de l'équation tant de fois rencontrée,

$$AT\frac{dv}{dt} = (k' - k)\frac{dt}{dp};$$

par conséquent,

$$g = -(k' - k)\frac{dt}{dp}.$$

101. Les coefficients spécifiques Δ_1, Δ_2, Δ_3, l et l' sont liés par des relations remarquables, qui doivent être partagées en deux catégories. Les unes sont de véritables identités, résultant de la

définition même et ne pouvant rien apprendre sur la théorie de la chaleur; les autres, au contraire, sont la conséquence ou la traduction des principes. Parmi les relations identiques, nous citerons l'équation

$$p\Delta_2\Delta_3 = \Delta_1,$$

qui n'est véritablement qu'un théorème de Calcul différentiel.

En remplaçant Δ_1, Δ_2 et Δ_3 par les valeurs qui traduisent leur définition, l'équation devient, en effet,

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\frac{dv}{dt}}{\frac{dv}{dp}};$$

elle a lieu entre les dérivées de trois variables, p, v et t, quelle que soit l'équation qui les lie.

Soient, par exemple, x, y, z les coordonnées d'un point d'une surface dont l'équation est

$$\varphi(x, y) = z;$$

on a nécessairement

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\frac{dz}{dx}}{\frac{dz}{dy}},$$

chacune des dérivées étant prise en supposant constante la variable qui n'y figure pas. Cette équation s'obtient en calculant la dérivée $\frac{dy}{dx}$, et supposant que z soit constant.

Nous avons trouvé

$$= \mathrm{AT}\frac{dp}{dt} = (k' - k)\frac{dt}{dv};$$

on en conclut, d'après la définition de Δ_2,

$$l = \mathrm{AT}p\Delta_2$$

et, d'après celle de Δ_1,

$$l = \frac{k' - k}{v\Delta_1}.$$

En égalant ces deux valeurs de l,

$$k' - k = \mathrm{AT}\,pv\,\Delta_1\,\Delta_2,$$

relation remarquable, identique au fond à l'équation

$$(k' - k)\,\frac{dt}{dp}\,\frac{dt}{dv} = \mathrm{AT},$$

à laquelle elle se réduit quand on remplace Δ_1 et Δ_2 par leurs valeurs, et dont tous les théorèmes démontrés dans ce Chapitre sont des traductions diverses.

CHAPITRE VIII.

QUELQUES PROBLÈMES.

102. Les théorèmes applicables à tous les corps, sans exception, sont, par cela même, insuffisants pour l'étude complète de chacun. L'expérience doit signaler dans chaque cas un trait distinctif du corps étudié.

Il n'est pas sans intérêt de choisir, *a priori,* quelques conditions simples, sans se préoccuper, dans une première étude, des applications qui viendront ensuite.

103. Problème I. — *Connaissant l'équation qui lie le volume d'un corps à la température et à la pression, chercher les éléments thermiques de ce corps.*

Soit

$$T = \varphi(p, v) \tag{1}$$

la relation donnée; k et k' désignant les deux caloriques spécifi-

ques, on a (75)

$$(2) \qquad (k'-k)\frac{dt}{dp}\frac{dt}{dv} = \text{A}\text{T}.$$

La différence $k'-k$ est déterminée par cette équation.

On a (77), en considérant k et p comme fonctions de t et de v,

$$\frac{dk}{dv} = \text{A}\text{T}\frac{d^2p}{dt^2}.$$

Le second membre est une fonction connue de t et de v qui se déduira de l'équation (1). L'intégration fera connaître l'expression de k à laquelle, puisque k est défini par sa dérivée $\frac{dk}{dv}$, on devra ajouter une fonction de la température que les équations du problème laissent arbitraire.

La présence dans la solution de cette fonction inconnue était inévitable. Les équations du problème expriment, en effet, que deux différentielles sont intégrables, rien de plus.

Ces différentielles peuvent être mises sous la forme

$$(3) \qquad k\,dt + \left[(k'-k)\frac{dt}{dv} - \text{A}p\right]dv,$$

$$(4) \qquad \frac{k\,dt}{\text{T}} + \frac{k'-k}{\text{T}}\frac{dt}{dv}dv.$$

L'addition d'une même fonction de t, $\varphi(t)$, à k et à k' ne change pas la différence $k'-k$ et ajoute l'expression (3) $\varphi(t)\,dt$ à l'expression (4) $\frac{\varphi(t)\,dt}{\text{T}}$. Ces termes, toujours intégrables, sont sans influence sur la condition à remplir.

104. Prenons pour exemple la relation

$$(5) \qquad pv = \text{R}\text{T},$$

qui convient aux gaz parfaits.

On en déduit

$$\frac{dt}{dp} = \frac{v}{\text{R}}, \qquad \frac{dt}{dv} = \frac{p}{\text{R}};$$

par conséquent, l'équation (2) donne

$$(k'-k) = \text{A}\text{R}.$$

L'équation

$$\frac{dk}{dv} = \mathrm{AT}\frac{d^2p}{dt^2}$$

devient

$$\frac{dk}{dv} = 0.$$

k exprimé en fonction de t et de v est donc indépendant de v et fonction, par conséquent, de la température t seulement.

$k' - k$ étant constant, les deux caloriques spécifiques doivent être, tous deux, des fonctions de la température.

105. Supposons, en second lieu, la température fonction de la pression p et indépendante du volume. Ce cas est celui des vapeurs saturées en présence du liquide qui leur donne naissance.

Le calorique spécifique k' à pression constante n'a plus de sens dans ce cas (78).

L'équation

$$\frac{dk}{dv} = \mathrm{AT}\frac{d^2p}{dt^2}$$

convient dans tous les cas.

On en déduit, en intégrant,

$$k = \mathrm{AT}v\frac{d^2p}{dt^2} + \mathrm{F}(t),$$

équation déjà obtenue (81) et dont les conséquences ont été développées.

106. Lorsque la relation entre la température, le volume et la pression est connue, on peut en déduire l'expression de la fonction désignée par la lettre U.

Cette fonction U est définie (51) par l'équation

$$d\mathrm{U} = k\,dt + \left(\mathrm{AT}\frac{dp}{dt} - \mathrm{A}p\right)dv;$$

on en déduit

$$\frac{d\mathrm{U}}{dv} = \mathrm{AT}\frac{dp}{dt} - \mathrm{A}p,$$

qui peut s'écrire

$$\frac{dU}{dv} = AT^2 \frac{d}{dt}\left(\frac{p}{T}\right).$$

On en conclut, en intégrant les deux membres entre deux valeurs v_0 et v du volume v et nommant U_0 la valeur initiale de U,

$$(6) \qquad U = U_0 + AT^2 \int_{v_0}^{v} \frac{d}{dt}\left(\frac{p}{T}\right) dv = U_0 + AT^2 \frac{d}{dt}\int_{v_0}^{v} \frac{p}{T}\, dv;$$

la seconde forme du second membre est identique à la première, pourvu que les valeurs choisies de v_0 et de v soient indépendantes de t.

Cette formule a été donnée par Kirchhoff.

107. Problème II. — *Quelles sont les propriétés thermiques des corps dont les caloriques spécifiques sont l'un et l'autre fonctions de la température?*

Reprenons les deux équations obtenues (77)

$$\frac{dk}{dv} = AT\frac{d^2p}{dt^2},$$

$$\frac{dk'}{dp} = -AT\frac{d^2v}{dt^2},$$

v et t étant pris pour variables indépendantes dans la première et p et t dans la seconde.

Lorsque k et k' sont fonctions de t seulement, les premiers membres sont nuls. $\frac{d^2p}{dt^2}$ et $\frac{d^2v}{dt^2}$ le sont donc aussi, et p, considéré comme fonction de t et de v, ainsi que v, considéré comme fonction de p et de t, sont l'un et l'autre des fonctions linéaires de t. L'équation qui lie p, v et t, si on la résout par rapport à t, doit donc être linéaire par rapport à p et par rapport à v; T est, par conséquent, de la forme

$$T = \alpha pv + \beta p + \gamma v + \delta,$$

α, β, γ, δ étant des constantes.

Or, de cette équation on déduit, comme il a été indiqué (103),

$$k' - k = \frac{AT}{(\alpha p + \gamma)(\alpha v + \beta)} = \frac{A(\alpha pv + \beta p + \gamma v + \delta)}{(\alpha p + \gamma)(\alpha v + \beta)}.$$

$k' - k$ doit, d'après les conditions admises, être une fonction de T; cela n'est possible que de deux manières : ou bien $k' - k$ est constant et T est alors le produit de deux facteurs et de la forme

$$T = \alpha(p + \lambda)(v + \lambda');$$

ou bien on a

$$\beta = 0, \qquad \gamma = 0$$

et, par conséquent,

$$T = \alpha pv + \delta$$

ou, ce qui revient au même,

$$pv = R(T + \mu).$$

Le cas des gaz parfaits correspond à la valeur zéro de la constante μ.

108. Problème III. — *Quelles sont les conditions pour que le travail interne de dilatation d'un corps soit nul?*

La quantité de chaleur nécessaire quand le corps accomplit une transformation infiniment petite comprend :

1° La quantité de chaleur $k\,dt$ qui suffirait pour produire, à volume constant, l'élévation de température;

2° La chaleur $Ap\,dv$ équivalente au travail extérieur accompli pendant la dilatation;

3° La chaleur équivalente au travail intérieur de dilatation. Cette troisième partie doit être nulle.

L'expression de dQ doit se réduire à

$$dQ = k\,dt + Ap\,dv;$$

mais on a, en général (77),

$$dQ = k\,dt + AT\frac{dp}{dt}\,dv.$$

La condition demandée est donc exprimée par l'équation

$$p = T\frac{dp}{dt},$$

dont l'intégrale est

$$p = T\,\varphi(v).$$

$\varphi(v)$ désignant un facteur indépendant de t et de p qui peut être une fonction quelconque du volume v.

La pression est proportionnelle à la température absolue. Les gaz parfaits remplissent cette condition; mais, dans le cas général, la relation entre le volume et la pression reste indéterminée.

109. Problème IV. — *Quelles sont les conditions pour que la compression dégage une quantité de chaleur équivalente au travail dépensé pour la produire?*

La quantité de chaleur dégagée quand on comprime un corps est celle qu'il faut lui enlever pour que, malgré la compression, la température ne change pas.

On a

$$dQ = k\,dt + AT\frac{dp}{dt}\,dv.$$

On veut que, malgré la compression, on ait $dt = 0$; par conséquent,

$$dQ = AT\frac{dp}{dt}\,dv:$$

dQ, équivalent au travail dépensé, doit être égal à $Ap\,dv$. L'équation du problème est donc

$$p = T\frac{dp}{dt};$$

elle a pour intégrale

$$T = p\,\varphi(v):$$

c'est la même que dans le cas précédent.

La raison en est évidente. Si le corps, dont le travail intérieur est nul, est comprimé, le travail dépensé est consacré tout entier à l'échauffement du corps; et, si le corps ne doit pas s'échauffer, il faut lui enlever cette chaleur équivalente au travail dépensé; c'est elle que l'on nomme *chaleur dégagée par la compression*.

110. Problème V. — *Quelles sont les conditions pour que la compression d'un corps dégage une quantité de chaleur* proportionnelle *au travail dépensé pour la produire?*

L'équation qui exprime la condition demandée, obtenue comme dans le problème précédent, est

$$(7) \qquad np = \mathrm{T}\frac{dp}{dt},$$

n étant le rapport constant entre la quantité de chaleur équivalente au travail et la quantité de chaleur dégagée.

L'équation (7) a pour intégrale

$$\mathrm{T} = p^{\frac{1}{n}}\varphi(v),$$

$\varphi(v)$ étant une fonction de v, que les conditions du problème laissent arbitraire.

111. Problème VI. — *Quelles sont les conditions pour que le rapport de la quantité de chaleur dégagée par la compression d'un corps au travail employé à la compression soit une fonction linéaire de la température?*

L'équation qui exprime la condition proposée, obtenue comme dans les deux cas précédents, est

$$\frac{\mathrm{A}p\,dv}{\mathrm{AT}\frac{dp}{dt}dv} = \frac{p}{\mathrm{T}\frac{dp}{dt}} = \alpha\mathrm{T} + \beta,$$

$\alpha\mathrm{T} + \beta$ étant la fonction linéaire de T qui doit exprimer le rapport.

On peut écrire l'équation sous la forme

$$\frac{\frac{dp}{dt}}{p} = \frac{1}{\mathrm{T}(\alpha\mathrm{T} + \beta)},$$

dont l'intégrale est

$$p = \mathrm{G}\left(\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T} + \frac{\beta}{\alpha}}\right)^{\frac{1}{\beta}},$$

G étant une fonction arbitraire de v.

112. Problème VII. — *Quelles sont les conditions pour qu'un corps comprimé, sans addition ni soustraction de chaleur,*

obéisse à la loi de Mariotte, c'est-à-dire pour que le produit du volume par la pression soit constant malgré le changement de température qui résulte de la compression?

Les gaz parfaits ne remplissent pas cette condition, et le produit de la pression par le volume ne reste constant que si l'on empêche l'échauffement.

La fonction S, dont la différentielle (68) est $\frac{dQ}{T}$, reste constante pendant la compression, puisque la quantité de chaleur dQ est, d'après l'énoncé, égale à zéro. Le produit pv restant constant en même temps que S, on doit avoir

$$S = F(pv).$$

L'équation

$$dS = \frac{dQ}{T},$$

qui définit la fonction S, devient

$$F'(pv)(p\,dv + v\,dp) = \frac{dQ}{T};$$

on en conclut

$$dQ = T\,F'(pv)(p\,dv + v\,dp).$$

Écrivons, comme l'exige le théorème de Mayer (51), que la différentielle

$$dQ - A p\,dv$$

est intégrable; on a

$$dU = dQ - A p\,dv = T\,F'(pv)v\,dp + T\,F'(pv)p\,dv - A\,p\,dv.$$

La condition d'intégrabilité est

$$\frac{d}{dv}[T v\,F'(pv)] = \frac{d}{dp}[T p\,F'(pv) - A p],$$

qui se réduit à

$$\left(v\frac{dt}{dv} - p\frac{dt}{dp}\right)F'(pv) = -A,$$

dont l'intégrale est

$$lv = -\frac{T}{A}F'(pv) + \varphi(pv).$$

Les fonctions F et φ sont arbitraires.

113. Problème VIII. — *Quelles sont les conditions pour que les lignes adiabatiques d'un corps aient pour équation*

$$p^m v^n = \text{const.},$$

m et n étant deux constantes?

La condition est remplie par les gaz parfaits, mais elle pourrait l'être par un nombre infini d'autres corps.

Le problème est la généralisation du précédent, avec lequel il se confondrait si m et n étaient égaux à l'unité.

On devra écrire, pour des raisons identiques à celles qui ont été indiquées (112),

$$S = \varphi(p^m v^n):$$

on en conclut

$$dS = \frac{dQ}{T} = \varphi'(p^m v^n)(mp^{m-1} v^n\, dp + nv^{n-1} p^m\, dv).$$

$dQ - Ap\,dv$ doit être intégrable; on trouve, en exprimant cette condition,

$$-A = v^{n-1} p^{m-1}\, \varphi'(p^m v^n)\left(mv\frac{dt}{dv} - np\frac{dt}{dp}\right),$$

que l'on peut écrire

$$\frac{-A}{v^n p^m\, \varphi'(p^m v^n)} = \frac{m}{p}\frac{dt}{dv} - \frac{n}{v}\frac{dt}{dp}.$$

Cette équation définit t en fonction de p et de v.

Posons, en suivant la méthode générale d'intégration,

$$(8) \qquad \frac{dv}{\left(\frac{m}{p}\right)} = -\frac{dp}{\frac{n}{v}} = \frac{dt\, p^m v^n \varphi'(p^m v^n)}{-A}.$$

L'équation

$$\frac{dv}{\frac{m}{p}} = -\frac{dp}{\frac{n}{v}}$$

a pour intégrale

$$(9) \qquad p^m v^n = \alpha;$$

on déduit ensuite du système (8)

$$\frac{p\,dv + v\,dp}{m - n} = -\frac{dt\, p^m v^n\, \varphi'(p^m v^n)}{A},$$

que la condition (9) rend intégrable; on en déduit

$$\frac{pv}{m-n} = -\frac{T\varphi'(\alpha).\alpha}{A} + \beta.$$

Il faut, suivant la règle, regarder β comme fonction arbitraire de α, et écrire

$$T = -\frac{Apv}{(m-n)p^m v^n \varphi'(p^m v^n)} + \frac{F(p^m v^n)A}{p^m v^n \varphi'(p^m v^n)}.$$

F et φ sont arbitraires. Si l'on pose

$$p^m v^n \varphi'(p^m v^n) = 1,$$
$$F(p^m v^n) = 0,$$

on aura la relation qui convient aux gaz.

CHAPITRE IX.

QUELQUES APPLICATIONS.

114. Les problèmes résolus dans le Chapitre précédent ont été choisis sans nul souci des applications.

La réalisation approchée de quelques-unes des conditions proposées permet cependant de comparer les faits aux conséquences de la théorie.

Nous avons trouvé (107) la condition nécessaire pour que les deux caloriques spécifiques soient l'un et l'autre fonctions de la température.

L'étude expérimentale des vapeurs, qui ne permet pas, dans le voisinage du point de saturation, de traiter les caloriques spécifiques comme constants, n'a pas fait, jusqu'ici, connaître la loi de leur variation.

Supposons, à titre d'étude, qu'ils dépendent, suivant une loi quelconque, de la température seulement. La relation qui, dans cette hypothèse, lie la température au volume et à la pression doit avoir (107) l'une des deux formes suivantes

$$T = \alpha(p + \lambda)(v + \lambda'), \tag{1}$$

$$pv = R(T + \mu), \tag{2}$$

α, λ, λ' R et μ désignant des constantes.

Lorsque le corps étudié est une vapeur, la relation entre p, v et T doit, lorsque l'on s'éloigne du point de saturation, s'approcher de donner au rapport

$$\frac{pv}{T}$$

une valeur constante, car l'état limite est celui d'un gaz parfait.

L'équation (2) satisfait à la condition précédente, mais l'équation (1) donne

$$\frac{T}{pv} = \alpha\left(1 + \frac{\lambda}{p}\right)\left(1 + \frac{\lambda'}{v}\right);$$

or la vapeur saturée peut s'éloigner du point de saturation pour des valeurs arbitraires de p et de v. On peut chauffer à volume constant ou accroître le volume à pression constante en élevant la température. Dans les deux cas, la vapeur devra s'approcher de l'état de gaz parfait. La formule (1) est donc inacceptable, et nous devons supposer, entre p, v et T, la relation (2)

$$pv = R(T + \mu).$$

115. En cherchant pour la vapeur d'eau la vérification de cette formule, on trouve pour le cas de la vapeur saturée, le seul où les chiffres soient bien connus, une valeur à peu près constante pour

le rapport

$$\frac{pv}{T+127};$$

le Tableau suivant montre avec quel degré d'approximation :

Vapeur d'eau saturée.

Valeurs du rapport $\frac{pv}{T+127}$.

T.	Valeurs.	T.	Valeurs.
273..........	2,4225	383..........	2,5098
283..........	2,4256	393..........	2,5099
293..........	2,4314	403..........	2,5083
303..........	2,4407	413..........	2,5047
313..........	2,4513	423..........	2,4997
323..........	2,4628	433..........	2,4928
333..........	2,4753	443..........	2,4840
343..........	2,4865	453..........	2,4734
353..........	2,4963	463..........	2,4615
363..........	2,5030	473..........	2,4488
373..........	2,5074		

Moyenne............ 2,4760

116. L'équation

$$\frac{pv}{T+127} = 2,47, \tag{3}$$

acceptée comme un fait, conduit à une expression remarquable de la tension de la vapeur d'eau saturée, en fonction de la température.

On a, pour une vapeur quelconque (81),

$$r = AT\frac{dp}{dt}(\sigma - s); \tag{4}$$

r, chaleur d'évaporation, est, pour la vapeur d'eau, représentée très exactement par la formule

$$r = 800 - 0,705T. \tag{5}$$

En négligeant s, volume de 1^{kg} de liquide, égal, par consé

quent à 0,001, et remarquant que σ, volume de 1^{kg} de vapeur, représente précisément le volume v, les équations (3), (4), (5) donnent, par l'élimination de r et de v,

$$(6) \qquad \frac{\frac{dp}{dt}}{p} = \frac{800 - 0,705\,T}{AT(T+127)2,47}.$$

L'unité de pression, dans l'équation (4), est la pression, en kilogrammes, sur 1^{mq}; elle est, dans l'équation (3), la pression de 1^{mm} de mercure. Il faut donc multiplier le second membre de (6) par $\frac{760}{10333}$. En faisant cette multiplication et décomposant le second membre en deux fractions simples, on trouve

$$\frac{\frac{dp}{dt}}{p} = \frac{79,714}{T} - \frac{88,635}{T+127}$$

et, par l'intégration,

$$(7) \qquad p = G\frac{T^{79,714}}{(T+127)^{88,635}}.$$

G se déterminera par un cas particulier, en exprimant, par exemple, que, pour $T = 373$, on a

$$p = 760.$$

La formule, comparée aux Tables, donne des résultats remarquablement exacts, qui deviennent plus satisfaisants encore si l'on remplace 127 par 126,37 et les exposants par 79,628 et 88,578; c'est la seule retouche que je me sois permise à la formule directement calculée.

La formule obtenue sans aucune interpolation est donc

$$(8) \qquad p = G\frac{T^{79,623}}{(T+126,37)^{88,578}},$$

en prenant

$$\log G = 34,21083.$$

Le Tableau suivant montre l'accord des nombres donnés par cette formule avec les Tables de Regnault :

Vapeur d'eau.

Valeurs de p déduites de la formule

$$p = G\frac{T^{79,623}}{(T+126,37)^{88,578}},\qquad \log G = 34,21083.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
243....	0,39	0,45	383....	1075,37	1078,44
248....	0,60	0,70	388....	1269,41	1275,28
253....	0,93	1,06	393....	1491,28	1501,76
258....	1,40	1,59	398....	1743,88	1757,88
263....	2,09	2,33	403....	2030,28	2049,72
268....	3,11	3,38	408....	2353,70	2379,56
273....	4,60	4,86	413....	2717,60	2750,44
278....	6,53	6,80	418....	3125,60	3166,92
283....	9,16	9,42	423....	3581,20	3631,28
288....	12,70	13,00	428....	4088,56	4148,84
293....	17,39	17,70	433....	4651,62	4722,64
298....	23,55	23,86	438....	5274,54	5356,48
303....	31,55	31,76	443....	5961,70	6054,92
308....	41,83	42,02	448....	6717,43	6821,76
313....	54,91	54,94	453....	7546,40	7660,80
318....	71,39	71,21	458....	8453,23	8577,36
323....	91,98	91,58	463....	9442,70	9573,72
328....	117,48	116,81	468....	10519,63	10655,20
333....	148,79	147,82	473....	11689,00	11824,84
338....	186,95	185,59	478....	12955	13087,20
343....	233,09	231,49	483....	14324,80	14440,76
348....	288,52	286,67	488....	15801	15906,80
353....	354,64	352,71	493....	17390,40	17434,40
358....	433,04	431,07	498....	19097	19140,60
363....	525,45	523,79	503....	20926,40	20921,28
368....	633,78	632,70	523....		29210,60
373....	760,00	760,00	573....		58818,68
378....	906,41	907,44			

La formule (8) est remarquable par l'immensité des nombres dont le rapport donne, entre les températures -30° et $+230^\circ$,

les valeurs exactes de la pression. On peut la comparer à une balance dans laquelle, pour peser quelques milligrammes, on mettrait en opposition des poids supérieurs à celui d'une sphère de platine ayant pour rayon la distance du Soleil à Neptune.

117. Deux autres problèmes résolus au Chapitre précédent conduisent à des expressions fort simples pour la pression maxima des vapeurs : le premier, que nous étudierons d'abord, pour quelques cas seulement et entre certaines limites de température; le second, pour tous les liquides et pour toute l'étendue des expériences connues.

Nous avons trouvé (109) la condition pour que le travail dépensé dans la compression d'un corps soit proportionnel à la quantité de chaleur produite. L'étude expérimentale des vapeurs fait connaître, pour chacune d'elles et pour chaque température, la valeur numérique de ce rapport. Il n'est pas constant en général; mais, pour trois corps particuliers, l'acide carbonique liquide entre -25° et $+30^\circ$ (248 et 303), l'alcool entre 0° et 50° (273 et 323), le mercure entre 140° et 320° (413 et 593), la variation est assez petite pour qu'on puisse appliquer les formules trouvées.

Disons d'abord comment le rapport doit se calculer.

En nommant σ le volume de 1^{kg} de vapeur à la température T, p la pression, r la chaleur d'évaporation, si l'on comprime la vapeur saturée, un poids dm se condensera, le volume sera diminué, la température étant maintenue constante, de $dm(\sigma - s)$, s étant le volume du kilogramme de liquide; le travail sera donc

$$p\,dm(\sigma - s).$$

La chaleur dégagée par la conversion du poids dm de vapeur en liquide est $r\,dm$; le rapport de la quantité de chaleur équivalente au travail à la chaleur dégagée par compression est, par conséquent,

$$\frac{\mathrm{A}p(\sigma - s)}{r}.$$

Il est permis de négliger s, et le rapport $\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r}$ est l'une des

fonctions calculées par Zeuner avec le judicieux espoir qu'elles pourront être utiles un jour.

On a, pour l'acide carbonique :

Température.	Valeur de $\frac{Ap\sigma}{r}$.
248	0,13124
253	0,13107
258	0,13139
263	0,13216
268	0,13333
273	0,13488
278	0,13679
283	0,13904
288	0,14162
293	0,14452
303	0,15129

Pour l'alcool :

Température.	Valeur de $\frac{Ap\sigma}{r}$.
273	0,05525
283	0,05638
293	0,05806
303	0,05999
313	0,06210
323	0,06435

Pour le mercure :

Température.	Valeur de $\frac{Ap\sigma}{r}$.
413	0,07189
433	0,07217
453	0,07279
473	0,07366
493	0,07473
513	0,07599
533	0,07741
593	0,08257

En considérant ces valeurs de $\frac{Ap\sigma}{r}$ comme constantes, nous ob-

ons les formules dont l'application a donné les trois Ta- qui suivent. Les valeurs de la pression, quand on sort nites indiquées, s'éloignent beaucoup de la vérité. Il ne as s'en étonner; la valeur de $\frac{Ap\sigma}{r}$, pour l'alcool à 150° (423),)9612, presque double de ce qu'elle est à zéro, et, pour le re, à 520°, elle est 0,109, au lieu de 0,07189 à 140°. ormule obtenue (108) en supposant le rapport constant, ippliquée à ces trois cas, donne :

r l'acide carbonique,

$$p = GT^{7,4976};$$

r l'alcool,

$$p = GT^{17,20};$$

r le mercure,

$$p = GT^{13,348}.$$

. Les Tables suivantes peuvent servir d'épreuve à la théorie. t considérable de la formule avec les chiffres déduits de rience confirme les prévisions plus qu'elle ne les dément, ie la formule cesse précisément de représenter la pression, e l'hypothèse faite dans la démonstration s'éloigne de la

Acide carbonique.

$$p = GT^{7,4976}, \qquad \log G = \overline{14},1625625.$$

	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
...	13007,02	13037,80	288....	39646,86	40004,15
...	15142,44	15142,54	293....	44716,58	45514,30
...	17582,48	17535,77	298....	50207,32	51658,70
...	20340,20	20249,80	303....	56119,05	58536,50
...	23441,34	23321,00	308....	62447,30	66179,34
...	26906,60	26787,60	313....	69184,45	74672,80
...	30753,80	30692,34	318....	76314,60	84093,52
...	34998,65	35080,57			

Alcool.

$p = GT^{17,20}, \qquad \log G = \overline{41},2027389.$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
273....	12,70	12,72	333....	350,21	387,95
278....	17,73	17,39	343....	541,15	645,35
283....	24,23	23,63	353....	812,91	1057,94
288....	33,02	31,93	363....	1189,30	1710,49
293....	44,46	42,94	373....	1697,55	2729,74
298....	59,35	57,44	383....	2367,64	4302,68
303....	78,52	76,48	393....	3231.73	6703,01
308....	102,87	101,34	403....	4323,00	10327,14
313....	133,69	133.69	413....	5674,59	15742,36
			423....	7318,40	23756,42
323....	219,90	229,62			

Mercure.

$p = GT^{13,348}, \qquad \log G = \overline{35},5682345.$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
413....	3,059	3,06	563....	194,46	191,43
423....	4,2664	4,21	573.. .	242,15	242,15
433....	5,900	5,755	583....	299,69	305,05
443 . .	8,09	7,806	593....	368,73	382,80
453....	11,00	10,51			
463....	14,84	14,07	613 ...	548,35	596,00
473....	19,90	18,72	633....	797,74	914,87
483....	26,35	20,47	653....	1139,65	1385,78
493....	34,70	32,46	673.. .	1587,96	2072,85
503....	45,35	42,53	693....	2177,53	2506,88
513....	58,82	55,49	713....	2933,99	4479,91
523....	75,75	71,58	733....	3888,14	6480,88
533....	96,73	92,17	753....	5072,43	9283,17
543....	123	118,12	773....	6520,25	13172,02
553....	155,17	150,70	793....	8264,96	18524,00

119. Le rapport $\frac{p\sigma}{r}$, pour les autres liquides et pour ceux mêmes que nous venons d'étudier, en dehors des limites considérées, n'a pas une valeur constante, et la pression ne peut être, ni pour tous les corps, ni pour aucun d'eux à toutes les températures, représentée par une puissance de la température absolue. Le rapport $\frac{p\sigma}{r}$ varie, à peu près dans presque tous les cas connus, proportionnellement à la variation de la température. On a, par exemple, avec une approximation que les Tableaux suivants font connaître :

Pour l'eau,

$$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r} = 0{,}000254758\,\mathrm{T} - 0{,}019131\,; \tag{13}$$

Pour le chloroforme,

$$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r} = 0{,}00038291\,\mathrm{T} - 0{,}03661\,; \tag{14}$$

Pour l'alcool,

$$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r} = 0{,}00027448\,\mathrm{T} - 0{,}02151\,; \tag{15}$$

Pour l'éther,

$$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r} = 0{,}00035487\,\mathrm{T} - 0{,}01807\,; \tag{16}$$

Pour l'acide carbonique,

$$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r} = 0{,}00052094\,\mathrm{T} - 0{,}00365. \tag{17}$$

Les Tableaux suivants montrent le degré d'exactitude de ces diverses formules :

Eau.

$$\frac{Ap\sigma}{r} = 0,000254758\,T - 0,019131.$$

T.	$\frac{Ap\sigma}{r}$ d'après Zeuner.	$\frac{Ap\sigma}{r}$ d'après la formule.	T.	$\frac{Ap\sigma}{r}$ d'après Zeuner.	$\frac{Ap\sigma}{r}$ d'après la formule.
273....	0,051229	0,050418	383....	0,077536	0,078441
283....	0,053193	0,052966	393....	0,080143	0,080989
293....	0,055274	0,055513	403....	0,082761	0,083536
303....	0,057470	0,058061	413....	0,085391	0,086084
313....	0,059774	0,060608	423....	0,088034	0,088632
323....	0,062176	0,063156	433....	0,090691	0,091179
333....	0,064661	0,065704	443....	0,093365	0,093727
343....	0,067206	0,068251	453....	0,096059	0,096275
353....	0,069786	0,070799	463....	0,098774	0,098222
363....	0,072359	0,073346	473....	0,101514	0,101371
373....	0,074940	0,075894			

Chloroforme.

$$\frac{Ap\sigma}{r} = 0,00038291\,T - 0,03661.$$

T.	$\frac{Ap\sigma}{r}$ d'après Zeuner.	$\frac{Ap\sigma}{r}$ d'après la formule.	T.	$\frac{Ap\sigma}{r}$ d'après Zeuner.	$\frac{Ap\sigma}{r}$ d'après la formule.
273....	0,06761	0,06792	363....	0,10112	0,10239
283....	0,07168	0,07176	373....	0,10491	0,10622
293....	0,07558	0,07558	383....	0,10882	0,11004
303....	0,07935	0,07941	393....	0,11286	0,11388
313....	0,08302	0,08324	403....	0,11706	0,11770
323....	0,08662	0,08707	413....	0,12145	0,12153
333....	0,09020	0,09090	423....	0,12602	0,12536
343....	0,09379	0,09473	433....	0,13079	0,12919
353....	0,09742	0,09856			

Alcool.

$$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r} = 0{,}00027448\,\mathrm{T} - 0{,}02151.$$

T.	$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r}$ d'après Zeuner.	$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r}$ d'après la formule.	T.	$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r}$ d'après Zeuner.	$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r}$ d'après la formule.
273....	0,05525	0,05342	353....	0,07201	0,07538
283....	0,05638	0,05617	363....	0,07488	0,07813
293....	0,05806	0,05891	373....	0,07793	0,08087
303....	0,05999	0,06166	383....	0,08117	0,08361
313....	0,06210	0,06440	393. ..	0,08459	0,08636
323....	0,06435	0,06715	403....	0,08822	0,08910
333....	0,06674	0,06989	413.. .	0,09206	0,09185
343....	0,06930	0,07264	423....	0,09612	0,09459

Éther.

$$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r} = 0{,}00035487\,\mathrm{T} - 0{,}01807.$$

T.	$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r}$ d'après Zeuner.	$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r}$ d'après la formule.	T.	$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r}$ d'après Zeuner.	$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r}$ d'après la formule.
273....	0,08002	0,07881	343....	0,10406	0,10365
283....	0,08291	0,08236	353. ..	0,10794	0,10720
293....	0,08600	0,08591	363....	0,11172	0,11075
303....	0,08929	0,08946	373....	0,11516	0,11430
313....	0,09275	0,09301	383....	0,11799	0,11785
323....	0,09640	0,09656	393....	0,11978	0,12140
333....	0,10018	0,10010			

Acide carbonique.

$$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r} = 0{,}00052094\,\mathrm{T} - 0{,}00365.$$

T.	$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r}$ d'après Zeuner.	$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r}$ d'après la formule.	T.	$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r}$ d'après Zeuner.	$\frac{\mathrm{A}p\sigma}{r}$ d'après la formule.
248....	0,13124	0,12554	288....	0,14162	0,14638
253....	0,13107	0,12815	293....	0,14452	0,14898
258....	0,13139	0,13075	298....	0,14775	0,15159
263....	0,13216	0,13336	303...	0,15129	0,15419
268....	0,13333	0,13596	308....	0,15515	0,15680
273....	0,13488	0,13856	313....	0,15934	0,15940
278....	0,13679	0,14117	318....	0,16384	0,16201
283 ...	0,13904	0,14377			

120. La propriété que les formules précédentes mettent en évidence est précisément celle dont les conséquences ont été étudiées (110) problème VI; elle entraîne, pour la pression p, une valeur de la forme

$$p = G\left(\frac{T}{T+\frac{\beta}{\alpha}}\right)^{\frac{1}{\beta}}, \tag{18}$$

β et α étant les deux coefficients positifs ou négatifs de l'expression linéaire qui représente $\frac{Ap\sigma}{r}$.

On obtient ainsi les formules suivantes, à la suite de chacune desquelles j'ai placé le Tableau des valeurs qu'elle fournit et de celles que Regnault a mesurées.

Eau.

$$p = G\left(\frac{T-75{,}094}{T}\right)^{52{,}271}, \qquad \log G = 7{,}9805264.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
273....	4,60	4,76	383....	1075,37	1062,27
283....	9,16	9,58	393....	1491,28	1467,83
293....	17,39	18,13	403....	2030,28	1992,28
303....	31,55	32,76	413....	2717,63	2659,98
313....	54,90	56,62	423....	3581,23	3498,10
323....	91,98	94,13	433....	4651,62	4536,40
333....	148,78	151,12	443....	5961,66	5807,34
343....	233,08	235,08	453....	7546,39	7345,75
353....	354,61	355,44	463....	9442,70	9188,63
363....	525,39	523,76	473....	11688,96	11375,60
373....	760,00	753,90			

Si l'on prend la température pour inconnue, en se donnant la pression, l'erreur pour $T = 273$ s'élève à $1°,3$.

Alcool.

$$p = G\left(\frac{T - 78,366}{T}\right)^{46,49}, \qquad \log G = 7,9716045.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
273....	12,70	13,80	353....	812,91	800,29
283....	24,23	26,63	363 ...	1189,30	1151,69
293....	44,46	48,70	373....	1697,55	1621,15
303....	78,52	85,08	383....	2367,64	2236,43
313....	133,69	142,30	393....	3231,73	3028,90
323....	219,90	229,57	403....	4323,00	4033,54
333....	350,21	358,28	413....	5674,59	5288,77
343....	541,15	542,72	423....	7318,40	6836,31

En se donnant la pression et prenant la température pour inconnue, l'erreur pour T = 423 s'élève à 2°,9.

Éther.

$$p = G\left(\frac{T - 50,805}{T}\right)^{55,340}, \qquad \log G = 7,2152417.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
273....	184,39	184,49	343....	2304,90	2301,68
283....	286,83	287,98	353....	3022,79	3020,89
293....	432,78	434,68	363....	3898,26	3901,04
303....	634,80	636,77	373....	4953,30	4963,78
313....	907,04	908,16	383....	6214,63	6230,98
323....	1264,83	1264,46	393....	7719,20	7724,92
333....	1725,01	1722,79			

En se donnant la pression, l'erreur sur la température est toujours inférieure à 0°,1.

Chloroforme.

$$p = G\left(\frac{T - 95,609}{T}\right)^{27,315}, \qquad \log G = 6,8956602.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
273....	59,72	60,45	363....	1865,22	1859,04
283....	100,47	101,20	373....	2428,54	2412,50
293....	160,47	162,22	383....	3110.99	3081,42
303....	247,51	250,10	393....	3925,74	3879,24
313....	369,26	372,89	403....	4885,10	4819,53
323....	535,05	539,53	413....	6000,16	5915,76
333....	755,44	760,08	423....	7280,62	7181,14
343....	1042,11	1045,54	433....	8734,20	8628,40
353....	1407,64	1407,71			

En se donnant la pression, l'erreur sur la température est inférieure à 0°,7.

Acide carbonique.

$$p = G\left(\frac{T - 7,006}{T}\right)^{273,972}, \qquad \log G = 7,5279785.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
248....	13007,02	13130,42	288....	39646,86	39605,77
253....	15142,44	15368,64	293....	44716,58	44497,33
258....	17582,48	17876,34	298....	50207,32	49804,10
263....	20340,20	20672,85	303....	56119,05	55526,26
268....	23441,34	23777,69	308....	62447,30	61691,50
273....	26906,60	27204,09	313....	69184,45	68303,70
278....	30753,80	30971,64	318....	76314,60	75381,60
283....	34998,65	35098,80			

En se donnant la pression, l'erreur sur la température est inférieure à 1°,2.

Autre formule pour l'acide carbonique.

$$p = G.10^{-\frac{865,72}{T}}, \qquad \log G = 7,60402.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
248....	13007	12978	288....	39646	39632
253....	15142	15213	293....	44716	44608
258....	17582	17722	298....	50207	49994
263....	20340	20526	303....	56119	55829
268....	23441	23644	308....	62447	62121
273....	26906	27095	313....	69184	68888
278....	30753	30897	318....	76314	76143
283....	34998	35070			

Les formules essayées pour l'acide carbonique semblent d'autant plus exactes que l'exposant est plus grand; on l'a supposé infini. La formule se change alors en exponentielle. L'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est moindre que 0°,3.

121. Les calculs entrepris pour préparer les formules précédentes ont présenté une singularité qui devait, au premier abord, faire naître des doutes très graves.

Ayant essayé, par deux voies différentes, la détermination des chiffres qui figurent dans l'une des formules, les résultats n'ont pas été les mêmes.

J'ai trouvé successivement, pour représenter la tension de la vapeur d'eau,

$$p = G\left(\frac{T - 56,7}{T}\right)^{74},$$

$$p = G\left(\frac{T - 88,3}{T}\right)^{43}.$$

Contrairement à toute vraisemblance, ces formules si différentes s'accordent également bien avec les Tables.

L'explication est facile.

L'exposant désigné par $\frac{1}{\beta}$, dans la formule générale (18), est déduit de la valeur de β, directement obtenue. β est petit, et une très petite erreur commise sur sa valeur en produit une grande sur la fraction $\frac{1}{\beta}$. On a, en effet, en appelant $\delta\beta$ une petite variation de β,

$$\delta\frac{1}{\beta} = -\frac{\delta\beta}{\beta^2}.$$

Si, par exemple, β est égal à $\frac{1}{74}$, la variation de $\frac{1}{\beta}$ sera 5476 fois plus grande que celle de β. Nos formules étant approchées seulement, on peut, sans en altérer l'exactitude, faire varier l'exposant entre des limites fort écartées et le choisir arbitrairement.

Les expressions de la forme (18) ont la propriété singulière de pouvoir s'accorder numériquement dans une grande étendue, quoique les exposants soient inégaux. Une théorie bien connue, en fournissant un exemple tout semblable, rendra cette assertion moins singulière.

L'expression

$$\left(1-\frac{x}{n}\right)^n,$$

lorsque n est grand, diffère très peu de e^{-x}. On peut donc doubler, tripler n, le décupler si l'on veut : on représentera toujours la même fonction, et les Tables formées pour les diverses valeurs de x avec les formules

$$\left(1-\frac{x}{100}\right)^{100},$$
$$\left(1-\frac{x}{1000}\right)^{1000},$$
$$\left(1-\frac{x}{10000}\right)^{10000}$$

auraient, dans un intervalle très étendu, pour chaque valeur de x, un grand nombre de décimales communes.

122. Les formules obtenues pour représenter la tension des vapeurs ont la même propriété. On peut, entre certaines limites, choisir l'exposant. J'en ai profité pour rendre les calculs très faciles. J'ai obtenu les formules suivantes :

T.	Regnault.	$p = G\left(\frac{T-56,7}{T}\right)^{74}$.	$p = G\left(\frac{T-88,3}{T}\right)^{43}$.	$p = G\left(\frac{T-78,3}{T}\right)^{50}$.	$p = G\left(\frac{T-43,2}{T}\right)^{100}$.	$p = G\left(\frac{T-88,2}{T}\right)^{42,855}$.
243.....	0,39	0,43	0,31	0,36	0,53	0,33
253.....	0,93	1,06	0,81	0,90	1,24	0,85
263.....	2,09	2,38	1,93	2,10	2,71	2,021
273.....	4,60	4,99	4,25	4,54	5,56	4,43
283.....	9,16	9,87	8,74	9,20	10,79	9,07
293.....	17,39	18,54	16,92	17,59	19,91	17,51
303.....	31,55	33,23	31,07	32,02	35,18	32,05
313.....	54,91	57,15	54,47	55,68	59,75	56,03
323.....	91,98	94,71	91,62	93,07	97,98	93,88
333.....	148,79	151,79	148,52	150,13	155,61	152,02
343.....	233,09	236,01	232,93	234,55	240,09	237,90
353.....	354,64	357,06	354,59	355,99	360,82	361,42
363.....	525,45	526,88	525,49	526,37	529,43	534,59
373.....	760,00	760,00	760,00	760,00	760,00	771,78
383.....	1075,37	1073,70	1075,05	1073,82	1069,28	1089,90
393.....	1491,28	1488,23	1490,28	1487,50	1476,90	1508,45
403.....	2030,28	2026,93	2028,02	2023,54	2005,60	2049,74
413.....	2717,60	2716,40	2713,43	2707,28	2681,10	2738,64
423.....	3581,20	3586,51	3574,31	3566,96	3532,61	3602,73
433.....	4651,60	4670,36	4641,15	4633,55	4592,12	4672,31
443.....	5961,70	6004,52	5947,06	5940,92	5895,67	5979,84
453.....	7546,40	7628,52	7527,42	7525,30	7481,75	7560,38
463.....	9442,70	9585,09	9419,88	9425,59	9392,12	9451,12
473.....	11689,00	11920,00	11664,25	11682,84	11672,22	11693,76
483.....	14324,80	14681,51	14301,76	14340,14	14369,23	14320,74
493.....	17390,40	17920,83	17375,54	17438,28	17534,10	17380,82
503.....	20926,40	21691,15	20929,91	21036,00	21218,93	20919,91

Pour les quatre premières formules, si l'on néglige les températures supérieures à 473 (200°), l'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est inférieure à 0°,5. Pour la cinquième formule, de T = 243 à T = 503 (— 30° à 230°), l'erreur est inférieure à 0°,3.

Vapeur de chloroforme.

$$p = G\left(\frac{T-120}{T}\right)^{20}, \qquad \log G = 6,759689.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
273....	59,72	53,73	363....	1865,22	1877,94
283....	100,47	92,83	373....	2428,54	2443,00
293....	160,47	152,49	383....	3110,99	3124,85
303....	247,51	239,80	393....	3925,74	3936,43
313....	369,26	363,03	403....	4885,10	4890,10
323....	535,05	531,57	413....	6000,16	5998,48
334....	755,44	755,78	423....	7280,62	7273,36
343....	1042,11	1046,90	433....	8734,20	8726,04
353....	1407,64	1416,81	438....	9530	9724,5

Si l'on se donne la pression pour T = 273, 283, 293, l'erreur est inférieure à 1°,5. Pour toutes les autres températures, à l'exception de 438, elle est inférieure à 0°,6. L'exposant 27,313 donne des résultats meilleurs (119).

Vapeur d'alcool.

$$p = G\left(\frac{T-76}{T}\right)^{50}, \qquad \log G = 8,16493.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
273....	12,70	12,02	353....	812,91	794,66
283....	24,23	23,66	363....	1189,30	1157,70
293....	44,46	44,11	373....	1697,55	1649,34
303....	78,52	78,36	383....	2367,64	2300,99
313....	133,69	133,39	393....	3231,73	3149,67
323....	219,90	218,60	403....	4323,00	4237,06
333....	350,21	346,23	413....	5674,59	5609,51
343....	541,15	531,84	423....	7318,40	7317,87

L'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est inférieure à 0°,6.

Vapeur d'éther.

$$p = G\left(\frac{T - 55,4}{T}\right)^{50}, \qquad \log G = 7,18706.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
273....	184,39	182,75
283....	286,83	285,99
293....	432,78	432,52
303....	634,80	636,00
313....	907,04	906,03
323....	1264,83	1262,52
333....	1725,01	1721,17
343....	2304,90	2300,38
353....	3022,79	3019,74
363....	3898,26	3899,82
373....	4953,30	4961,86
383....	6214,63	6227,60
393....	7719,20	7718,90

L'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est inférieure à $0°,2$.

Vapeur d'ammoniaque.

$$(a) \qquad p = G\left(\frac{T - \lambda}{T}\right)^{50}, \qquad \lambda = 46,728, \qquad \log G = 7,5749105,$$

$$(b) \qquad p = G\left(\frac{T - \lambda}{T}\right)^{100}, \qquad \lambda = 25,388, \qquad \log G = 7,7298605.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule (*a*).	Pressions d'après la formule (*b*).
243............	866	866,00	866,00
253............	1392	1383,25	1371,89
263............	2144	2123,98	2094,74
273............	3183	3150,07	3095,78
283............	4574	4531,12	4444,58
293............	6387	6352,73	6218,14
303............	8700	8666,44	8500,03
313............	11595	11587,00	11379,67
323............	15158	15192,37	14950,32
333............	19482	19482,31	19309,03
343............	24675	24816,21	24555,03
353............	30843	31011,34	30787,22
363............	38109	38249,04	38105,74
373............	46608	46608,00	46608,00

Formule (*a*). — L'erreur sur la température quand la pression est donnée est inférieure à $0°,23$.

Formule (*b*). — L'erreur est inférieure à $0°,6$.

Vapeur de sulfure de carbone.

(a) $p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}$, $\lambda = 54,784$, $\log G = 6,9707476$,

(b) $p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{100}$, $\lambda = 29,869$, $\log G = 7,1391476$,

(c) $p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{25}$, $\lambda = 94$, $\log G = 6,68741$.

T.	Pressions d'après Regnault.	d'après la formule (a).	d'après la formule (b).	d'après la formule (c).
273	127,91	127,92	127,92	127,25
283	198,46	198,94	197,26	201,51
293	298,03	299,17	294,85	306,93
303	434,62	436,62	428,53	451,86
313	617,53	620,43	607,37	645,51
323	857,07	860,51	841,54	897,91
333	1164,51	1168,54	1142,24	1219,70
343	1552,09	1555,78	1521,76	1621,96
353	2032,53	2034,99	1993,18	2116,10
363	2619,08	2619,25	2570,32	2713,63
373	3325,15	3322,06	3267,89	3426,04
383	4164,06	4157,22	4100,60	4264,70
393	5148,79	5138,40	5084,26	5240,56
403	6291,60	6279,54	6234,30	6364,22
413	7603,96	7594,47	7566,20	7645,84
423	9095,94	9095,94	9095,94	9094,94

L'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est :

Formule (a) : inférieure à 0°,1 ;

Formule (b) : inférieure à 0°,7 ;

Formule (c) : inférieure à 1°,3.

Vapeur de chlorure de carbone.

$$(a)\qquad p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}, \qquad \lambda = 61{,}667, \qquad \log G = 7{,}0775991,$$

$$(b)\qquad p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{100}, \qquad \lambda = 33{,}980, \qquad \log G = 7{,}2907191.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	d'après la formule (a).	d'après la formule (b).
273	32,95	32,95	32,95
283	55,97	55,03	54,39
293	90,99	88,33	86,55
303	142,27	136,86	133,32
313	214,81	205,52	199,44
323	314,28	300,05	290,57
333	447,43	427,09	413,35
343	621,15	594,19	575,40
353	843,29	809,74	785,31
363	1122,26	1082,94	1052,66
373	1467,09	1423,70	1387,94
383	1887,44	1842,61	1802,52
393	2393,67	2350,76	2308,49
403	2996,88	2959,81	2918,83
413	3709,04	3681,66	3646,94
423	4543,13	4528,60	4506,91
433	5513,14	5513,14	5513,14

L'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est :

Formule (a) : inférieure à 1°,1 ;

Formule (b) : inférieure à 1°,4.

Vapeur d'acide sulfureux.

(*a*) $p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}$, $\lambda = 49{,}459$, $\log G = 7{,}4002569$,

(*b*) $p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{100}$, $\lambda = 27{,}107$, $\log G = 7{,}5953525$.

	Pressions			
T.	d'après Regnault.	d'après Sajotchewsky.	d'après la formule (*a*).	d'après la formule (*b*).
243	287,47		287,47	287,47
248	373,79		371,69	370,16
253	479,46		475,14	471,61
258	607,90		600,96	594,92
263	762,49		752,54	743,52
268	946,90		933,60	921,07
273	1165,06		1148,12	1131,65
278	1421,14		1400,30	1379,53
283	1719,55		1694,72	1669,37
288	2064,90		2036,02	2006,05
293	2462,05		2429,30	2394,87
298	2915,97		2879,73	2841,27
303	3431,80		3392,63	3350,91
308	4014,78		3973,67	3929,91
313	4670,23		4628,62	4584,40
318	5403,52		5363,30	5333,01
323	6220,01	6406,8	6183,75	6145,72
328	7125,02		7096,22	7066,14
333	8123,80	8428,4	8106,56	8088,96
338	9221,40		9221,40	9221,10
343		10875,6	10447,00	10469,9
353		13748,4	13255,20	13347,0
363		17077,2	16582,4	16780,0
373		21143,2	20478,0	20828,2
383		25802,0	24990,9	25552,4
393		31585,6	30169,1	31010,8
403		37977,2	36057,6	37263,4
413		45600,0	42699,9	44365,2
433		54302,0	50136,8	52372,4
428,4		59964,0	54495,6	57090,3

Formule (*a*). — L'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est, sur les valeurs de Regnault, inférieure à 0°,2. Si l'on compare avec les valeurs de Sajotchewsky, l'erreur s'élève jusqu'à 6°.

Formule (*b*). — L'erreur sur la température, si l'on compare aux chiffres de Regnault, est inférieure à 0°,6.

Vapeur d'acide carbonique.

$$p = G\left(\frac{T-35}{T}\right)^{50}, \qquad \log G_1 = 7,41463.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	d'après Faraday.	d'après M. Cailletet.	d'après la formule.
193.............			760,0	1173,88
193,6...........		866,4		1214,86
199.............			1178,0	1637,48
202,4...........		1732,8		1958,33
203.............			1580,8	2019,74
209.............			2356,0	2721,33
213.............			2964,0	3285,91
213,6...........		3496,0		3377,93
219.............			4149,6	4298,54
223.............			5168,0	5096,66
227,5...........		6748,8		6124,92
229.............			6627,2	6500,56
233.............			7790,0	7587,53
239.............			9652,0	9467,72
242,4...........		11742,0		10676,91
248.............	13007,02			12913,10
253.............	15142,44			15185,53
255,2...........		17358,4		16272,92
258.............	17582,48			17737,20
263.............	20340,20			20586,61
268.............	23441,34	25194,0		23751,17
273.............	26906,60	29260,0		27248,34
278.............	30753,80			31095,67
283.............	34998,65			35309,80
288.............	39646,86			39905,25
293.............	44716,58			44898,82
298.............	50207,32			50304,30
303.............	56119,05			56135,81
308.............	62447,30			62405,80
313.............	69184,45			69128,16
318.............	76314,60			76312,40

L'erreur sur la température quand la pression est donnée, si l'on adopte s chiffres de Regnault, est inférieure à 0°,4. Pour les autres, elle peut lever à 9°; mais il est juste de faire remarquer que des températures : 80° au-dessous de zéro sont par elles-mêmes bien incertaines.

Vapeur de soufre.

$$(a)\qquad p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50},\qquad \lambda = 134,890,\qquad \log G = 7,3745026,$$

$$(b)\qquad p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{100},\qquad \lambda = 74,219,\qquad \log G = 7,5910276.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule (*a*).	Pressions d'après la formule (*b*).
663	272,3	272,30	272,30
673	328	329,08	328,34
683	395	395,23	393,61
693	472	471,88	469,25
703	560	560,22	551,18
713	663	661,53	656,56
723	779,8	777,17	770,93
733	912	908,58	901,04
743	1063	1057,22	1048,45
753	1232	1224,75	1214,78
763	1422	1412,74	1401,80
773	1635	1622,9	1611,38
783	1871	1857,17	1845,30
793	2133	2117,23	2105,56
803	2428	2405,62	2394,29
813	2739	2722,58	2713,61
823	3086	3071,90	3065,68
833	3465	3454,99	3452,85
843	3877	3874,00	3877,46

Formule (*a*). — L'erreur sur la température lorsque la pression est donnée est inférieure à 0°,77.

Formule (*b*). — L'erreur est inférieure à 0°,91.

Vapeur de mercure.

$$p = G\left(\frac{T}{T+186}\right)^{50}, \qquad \log G = 8,49473,$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
273....	0,02	0,0016	493....	34,70	34,96
283....	0,0268	0,0033	513....	58,82	59,80
293....	0,0372	0,0066	533....	96,73	98,77
303....	0,0530	0,01261	553....	155,17	158,03
313....	0,0765	0,02326	573....	242,15	245,68
323....	0,1120	0,04161	593....	368,73	372,04
333....	0,1643	0,07223	613....	548,35	550,06
343....	0,2410	0,1221	633....	797,74	795,64
353....	0,3528	0,2012	653....	1139,65	1127,96
363....	0,5142	0,3245	673....	1587,96	1569,73
373....	0,7455	0,5119	693....	2177,53	2147,56
393....	1,5341	1,2043	713....	2933,99	2892,15
413....	3,059	2,635	733....	3888,14	3838,40
433....	5,900	5,427	753....	5072,43	5025,74
453....	11,00	10,58	773....	6520,25	6497,85
473....	19,90	19,66	793....	8264,96	8303,38

L'erreur sur la température quand la pression est donnée est inférieure à 0°,42.

Chlorure de bore.

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}, \qquad \lambda = 48{,}79, \qquad \log G = 6{,}86202.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
243....	98	98,97	303....	1127	1120,8
248....	125	127,36	308....	1319	1309,3
253....	159	162,00	313....	1535	1522,4
258....	200	204,18	318....	1775	1760,0
263....	250	254,99	323....	2042	2023,1
268....	310	315,15	328....	2336	2317,5
273....	381	385,94	333....	2658	2642,5
278....	465	469,38	338....	3010	2999,3
283....	562	566,27	343....	3392	3388,6
288....	676	678,46	348....	3806	3815,2
293....	807	807,28	353....	4248	4285,7
298....	957	953,94	358....	4720	4792,1

L'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est inférieure à 0°,4.

Chlorure de silicium.

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}, \qquad \lambda = 57{,}89, \qquad \log G = 7{,}07273.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
248....	19,66	19,96	298....	241,15	241,40
253....	26,49	26,96	303....	294,49	294,26
258....	35,28	35,96	308....	356,83	355,82
263....	46,46	47,23	313....	429,18	428,29
268...	60,52	61,41	318....	512,32	511,96
273....	78,02	79,02	323....	607,46	607,76
278....	99,59	100,63	328....	715,44	718,18
283 ...	125,90	126,83	333....	837,23	842,81
288....	157,74	158,39	338....	973,74	984,53
293....	195,86	196,44			

L'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est toujours inférieure à 0°,7.

Chlorure de cyanogène.

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}, \qquad \lambda = 53{,}08, \qquad \log G = 7{,}33013.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
263....	270	272,35	308....	1688	1669,7
268....	350	344,45	313....	1987	1973,0
273....	444	431,65	318....	2327	2315,4
278....	553,99	536,58	323....	2719	2701,7
283....	681,9	660,13	328....	3162	3137,8
288....	830,3	806,55	333....	3664	3627,7
293....	1001,87	977,53	338....	4232	4174,7
298....	1199,76	1176,6	343....	4873	4782,2
303....	1427	1406,5	348....	5594	5446,7

En négligeant la température extrême 348, pour laquelle l'erreur équivaut à 1°, l'erreur sur la température est toujours inférieure à 0°,5.

Chlorure de phosphore.

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}, \qquad \lambda = 61{,}58, \qquad \log G = 7{,}12616.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
273....	37,98	37,60	313....	233,78	233,97
278....	49,09	48,82	318....	283,46	283,57
283....	62,88	62,76	323....	341,39	341,32
288....	79,85	79,83	328....	408,45	408,47
293....	100,55	98,44	333....	485,63	485,47
298....	125,59	125,79	338....	573,86	574,33
203....	155,65	155,83	343....	674,23	674,78
308....	191,75	191,50	348....	787,61	789,15

L'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est toujours inférieure à 0°,4.

Éther chlorhydrique.

(a) $p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}$, $\lambda = 50,467$, $\log G = 7,0973892$,

(b) $p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{100}$, $\lambda = 27,612$, $\log G = 7,2807992$.

	Pressions		
T.	d'après Regnault.	d'après la formule (a).	d'après la formule (b).
243	110,24	110,24	110,24
248	145	143,48	142,70
253	187	184,57	182,73
263	302	295,75	290,85
273	465	456,02	446,56
283	691	679,67	664,08
293	996	983,00	959,74
303	1398	1384,10	1353,19
313	1916	1902,69	1861,83
333	2579	2559,88	2510,95
353	3400	3377,84	3216,32
343	4405	4379,55	4324,14
353	5614	5588,42	5539,74
363	7047	7028,36	6996,80
373	8722,7	8722,87	8722,66

L'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est toujours inférieure à 0°,50.

Éther iodhydrique.

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}, \quad \lambda = 60,607, \quad \log G = 7,07362.$$

	Pressions			Pressions	
T.	d'après Regnault.	d'après la formule.	T.	d'après Regnault.	d'après la formule.
273	41,00	41,94	313	251,00	251,26
283	69,00	70,90	323	364,00	364,02
293	110,00	110,06	333	512,00	514,19
303	169,00	168,90			

L'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est toujours inférieure à 0°,5.

Protoxyde d'azote.

a) $p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{200}$, $\lambda = 8,583$, $\log G = 7,2127075$,

b) $p = G.10^{\lambda T}$, $\log\lambda = \bar{3},9608708$, $\log G = 1,9432805$,

c) $p = G.10^{-\frac{\lambda}{T}}$ $\log\lambda = 2,8855841$, $\log G = 7,2526982$.

T.	Pressions d'après Regnault.	d'après la formule (*a*).	d'après la formule (*b*).	d'après la formule (*c*).
248..........	15694,88	14236,00	16203,43	14267,04
253..........	17588,56	16402,40	18001,10	16427,32
258..........	17684,33	18792,63	19998,23	18811,62
263..........	22008,05	21419,41	22216,84	21431,25
268..........	24579,20	24291,12	24681,70	24297,16
273..........	27420,97	27420,00	27420,00	27420,00
278..........	30558,64	30814,00	30462,06	30809,81
283..........	34019,09	34484,80	33841,57	34476,55
288..........	37831,66	38438,60	37596,16	38429,32
293..........	42027,88	42688,17	41767,20	42696,83
298..........	46641,40	47235,40	46401,00	47227,33
303..........	51708,55	52094,00	51549,03	52088,70
308..........	57268,08	57262,13	57268,00	57268,00
313..........	63359,78	62752,00	63622,00	62771,74

L'accord pour le protoxyde d'azote entre la formule et l'expérience semblait décroître avec l'exposant. On l'a supposé infini et l'on a obtenu la formule (*c*).

La formule (*b*) a été essayée au hasard. C'est elle qui réussit le mieux, après toutefois la formule donnée (73). Cette représentation approchée d'une même Table, par des formules aussi éloignées par leur forme analytique, commande une grande prudence dans l'énoncé des lois de la nature.

Esprit-de-bois.

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}, \qquad \lambda = 71,476, \qquad \log G = 7,9905713.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
243....	2,67	2,67	343....	857	824,66
253....	6,27	6,04	353....	1238	1195,67
263....	13,47	12,70	363....	1741	1694,19
273....	26,82	25,05	373....	2405,00	2350,86
283....	50,13	46,69	383....	3259	3200,45
293....	88,67	82,83	393....	4341	4281,70
303....	149	140,68	403....	5691	5637,24
313....	243,00	229,81	413....	7337	7313,60
323....	381	362,59	423....	9361,00	9360,66
333....	579	554,54			

L'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est toujours inférieure à 0°,7.

Hydrocarbure de brome.

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}, \qquad \lambda = 72,85, \qquad \log G = 7,18490.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
248....	1,55	0,43	373....	290	292,69
253....	1,73	0,64	383....	401	401,24
258....	2,03	0,95	393....	544	540,63
263....	2,48	1,38	403....	725	716,81
268....	3,09	1,98	413....	953	935,20
273....	3,92	2,78	423....	1232	1203,40
283....	6,42	5,27	433....	1572	1530,7
293....	10,57	9,50	443....	1979	1920,4
303....	17,20	16,34	453....	2459	2384,5
313....	27,49	27,03	463....	3020	2933,6
323....	42,99	43,14	473....	3668	3571,9
333....	65,75	66,66	483....	4407	4314,2
343....	98,86	100,09	493....	5242	5163,0
353....	144,02	146,52	503....	6176	6136,2
363....	206	209,36	513....	7212	7234,4

En négligeant les pressions inférieures à 2^{mm}, l'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est inférieure à 1°,2.

Éther bromhydrique.

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}, \qquad \lambda = 55, \qquad \log G = 7{,}09901$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
243....	32	33,61	323....	1112	1110,5
248....	44	45,08	333....	1511	1510,1
253....	59	59,70	343....	2015	2013,8
258....	78	78,07	353....	2638	2636,4
263....	101	101,04	363....	3398	3400,3
268....	130	129,27	373....	4312	4315,3
273....	165	163,69	383....	5394	5401,5
283....	257	254,98	393....	6658	6683,6
293....	387	384,16	403....	8116	8184,9
303....	566	561,71	413....	9779	9897,2
313....	801	799,86			

L'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est inférieure à 0°,6.

Benzine.

$$p = G\left(\frac{T-106{,}32}{T}\right)^{25}, \qquad \log G = 6{,}78039.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
248....	2,40	5,03	343....	547	565,12
253....	4,81	7,27	353....	754	775,16
258....	8,28	10,30	363....	1020	1041,5
263....	12,90	14,35	373....	1353	1372,9
268....	18,78	19,65	383....	1764	1777,8
273....	26,12	26,51	393....	2262	2266,7
278....	35,17	35,27	403....	2856	2850,3
283....	46,26	46,28	413....	3556	3537,0
293....	76,23	66,94	423....	4367	4339,0
303....	119,96	122,57	433....	5295	5264,9
313....	182,4	188,10	443....	6345	6318,9
323....	269	279,02	453....	7518	7518,7
333....	388	402,38	458....	8151,8	8173,2

En négligeant les pressions inférieures à 20^{mm}, l'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est inférieure à 0°,8.

Hydrogène sulfuré.

(a) $p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}$, $\lambda = 37,137$, $\log G = 7,0964754$,

(b) $p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{100}$, $\lambda = 19,886$, $\log G = 7,2038854$.

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule (a).	Pressions d'après la formule (b).
248	3749,00	3749,00	3749,00
253	4438	4460,31	4453,23
258	5196	5267,94	5252,98
263	6084	6179,40	6156,24
268	7066	7202,04	7170,27
273	8206,00	8343,35	8303,20
278	9490	9610,37	9562,15
283	10896	11010,71	10955,83
288	12447	12551,06	12490,66
293	14151	14238,86	14175,08
298	16012,00	16080,16	16015,68
303	18035	18081,74	18020,44
308	20224	20250,02	20195,07
313	22582	22590,74	22547,86
318	24954	25110,21	25084,50
323	27814	27813,16	27812,85
328	30690	30683	30697
333	33740	33799	33705
338	36961	36983	36898
343	40353	40542	40551

L'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est inférieure à 0°,35.

La formule dont l'exposant est 100 semblant plus exacte que l'autre, on a fait l'exposant infini et obtenu la formule suivante :

$$p = G.10^{-\frac{923.97}{T}}, \qquad \log G = 7,29967.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
248....	3749	3749	298....	16012	15816
253....	4438	4442	303....	18035	17794
258....	5196	5228	308....	20224	19942
263....	6084	6116	313....	22582	22269
268....	7066	7112	318....	24954	24780
273....	8206	8225	323....	27814	27490
278....	9490	9463	328....	30360	30387
283....	10896	10464	333....	33740	33495
288....	12447	12344	338....	36691	36816
293....	14151	14002	343....	40353	40353

En prenant la température pour inconnue, la pression étant donnée, l'erreur est toujours inférieure à 1°,3. Elle atteint, pour T = 283, cette valeur exceptionnelle.

Essence de térébenthine.

$$p = G\left(\frac{T - 76,83}{T}\right)^{50}, \qquad \log G = 7,11740.$$

T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après Regnault.	Pressions d'après la formule.
273....	2,07	0,87	383....	185	180,26
283....	2,94	1,73	393....	257	247,69
293....	4,45	3,26	403....	348	334,51
303....	6,87	6,12	413....	464	444,53
313....	10,80	10,03	423....	605	581,97
323....	16,98	16,55	433....	775	751,45
333....	26,46	26,42	443....	975,42	958,08
343....	40,64	45,80	453....	1207	1207,6
353....	61,30	61,29	463....	1473	1502,8
363....	90,61	89,82	473....	1771,47	1855,3
373....	131,11	128,65			

En négligeant les pressions inférieures à 5^{mm} et la pression relative à 473, pour laquelle la décomposition est peut-être commencée, l'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est inférieure à 1°,5.

123. *Tensions de dissociation.* — Le phénomène de la dissociation, ingénieusement assimilé par Henri Sainte-Claire Deville à celui de l'évaporation, présente une application importante du théorème de Clapeyron.

Lorsqu'un corps, chimiquement instable, est chauffé en vase clos, la décomposition s'arrête lorsque le gaz dégagé a acquis une certaine pression qui dépend de la température, comme s'arrête, dans les mêmes circonstances, l'évaporation d'un liquide.

La démonstration du théorème de Clapeyron pour ces décompositions incomplètes est la même que pour l'évaporation partielle des liquides.

Considérons 1^{kg} du corps à décomposer, qui sera, par exemple, du carbonate de chaux.

La capacité primitive du vase étant égale au volume de la substance solide quand aucune partie n'est décomposée, accroissons ce volume, en élevant en même temps la température au-dessus du point pour lequel la décomposition commence. Une portion du corps sera décomposée, et l'on aura, en nommant dQ la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir la température constante lorsque, par suite de la décomposition d'un poids dm, le volume s'accroît de dv,

$$dQ = AT \frac{dp}{dt} dv.$$

Cette équation (76) convient à tous les corps.

dm étant le poids du gaz dégagé et r la chaleur nécessaire pour la décomposition de 1^{kg} à la température T, on aura

$$dQ = r\,dm$$

et, par conséquent,

$$r\,dm = AT \frac{dp}{dt} dv;$$

r, p et, par conséquent, $\frac{dp}{dt}$ étant constants en même temps que la température T, on en déduit par l'intégration

$$rm = AT \frac{dp}{dt} (v_1 - v_0).$$

$v_1 - v_0$ étant l'accroissement de v pendant qu'un poids m du corps est décomposé à la température T.

Si σ est le volume de 1^{kg} de gaz à la pression p, en négligeant le volume primitif du carbonate de chaux et celui de la chaux, résidu de la décomposition, on peut écrire

$$\frac{v_1 - v_0}{m} = \sigma$$

et, par conséquent,

$$r = \text{AT}\frac{dp}{dt}\sigma.$$

124. Calculons l'expression des fonctions U et S pour le corps partiellement décomposé, à la température T, dans un vase de volume v.

Supposons, dans l'état initial, le corps complètement indécomposé à la température T_0; il occupe le volume s, supposé négligeable par rapport à celui du gaz qui se dégagera dans la décomposition.

Dans l'état final, la température est égale à T et la décomposition a produit un poids x de gaz.

On peut (51), pour calculer U, choisir arbitrairement la transformation : le résultat sera toujours le même.

Nous supposerons que l'on ait d'abord chauffé le corps et porté la température de T_0 à T, sans laisser l'espace nécessaire à la formation d'aucune portion de gaz. On accroîtra ensuite le volume sans changer la température.

Dans la première période, le volume ne changeant pas, il n'y a pas de travail produit; et, si le calorique spécifique est C, en le considérant comme constant, l'accroissement de U sera

$$C(T - T_0),$$

et celui de S

$$\int \frac{dQ}{T} = C\,l\,\frac{T}{T_0}.$$

En accroissant ensuite le volume, sans changer la température, on remarquera que, pour un accroissement dv du volume, un poids dx de gaz se dégage. La chaleur dépensée est $r\,dx$ et le

travail produit $p\,dv$, p étant la pression qui reste constante, puisque, suivant les expériences de Deville, elle dépend seulement de la température. On aura, pendant cette période,

$$dU = r\,dx - Ap\,dv,$$

$$dS = \frac{r\,dx}{T}.$$

r étant constant ainsi que p et T, ces équations donnent pour les accroissements de U et de S, respectivement,

$$rx - Ap(v - v_0)$$

et

$$\frac{rx}{T};$$

on a donc, en nommant U_0 et S_0 les valeurs initiales de U et de S,

$$U = U_0 + C(T - T_0) + rx - Ap(v - v_0),$$

$$S = S_0 + C\,l\frac{T}{T_0} + \frac{rx}{T}.$$

La valeur de x doit être telle que le volume du gaz σx soit égal au volume v. On néglige toujours le volume du solide; on a donc

$$x = \frac{v}{\sigma},$$

et les valeurs de U et de S deviennent

$$U = U_0 + C(T - T_0) + r\frac{v}{\sigma} - Apv,$$

$$S = S_0 + C\,l\frac{T}{T_0} + \frac{r}{T}\,\frac{v}{\sigma}.$$

Si, la température restant égale à T, l'accroissement du volume est suffisamment grand, pour que la décomposition soit complète, il faudra, dans les formules, supposer x égal au poids total X du gaz contenu dans le corps, et, en nommant V le volume qui réalise cette supposition,

$$U = U_0 + C(T - T_0) + rX - ApV,$$

$$S = S_0 + C\,l\frac{T}{T_0} + \frac{r}{T}X.$$

Si l'on accroît ensuite la température, on ne chauffe plus qu'un gaz, d'une part, et, d'autre part, un résidu solide qui s'échauffe sans se décomposer.

Soient C_1 le calorique spécifique de ce résidu, k_1 le calorique spécifique à volume constant du gaz. L'accroissement de U, pendant ce nouvel échauffement, sera, pour le résidu dont le volume et, à plus forte raison, la dilatation sont considérés comme négligeables et dont le poids est $1 - X$,

$$C_1(T_2 - T_1)(1 - X);$$

pour le gaz, l'accroissement de U est (52)

$$k_1 X(T_2 - T_1).$$

La valeur finale de U est donc

$$(13)\quad \left\{ \begin{array}{l} U = U_0 + C(T - T_0) + rX - ApV \\ \qquad + C_1(1 - X)(T_2 - T) + kX(T_2 - T). \end{array} \right.$$

L'accroissement de S, quand on échauffe le corps après décomposition complète, est, pour le résidu dont le calorique spécifique est C_1,

$$C_1(1 - X)\, l\frac{T_2}{T},$$

et, pour le gaz (69), en remarquant que $AR = k'_1 - k_1$,

$$X\, l\frac{T_2^{k_1}}{T^{k_1}}\frac{V_1^{k'_1 - k_1}}{V^{k'_1 - k_1}};$$

on aura donc

$$(14)\quad S = S_0 + C\, l\frac{T}{T_0} + \frac{rX}{T} + C_1(1 - X)\, l\frac{T_2}{T} + X\, l\frac{T_2^{k_1}}{T^{k_1}}\left(\frac{V_1}{V}\right)^{k'_1 - k_1}.$$

L'état du système ne dépend pas évidemment de la température T. On a en effet, quelle que soit cette température à laquelle la décomposition complète a été effectuée, un même poids $1 - X$ du résidu et un même poids X de gaz, sous le même volume V_2 et à la même température T_1.

La somme des termes qui dépendent de T dans les formules (13) et (14) doit donc être constante.

Ces termes sont, dans la valeur de S,

$$C\,l\mathrm{T} + \frac{r\mathrm{X}}{\mathrm{T}} + C_1(1-\mathrm{X})\,l\mathrm{T} - k\mathrm{X}\,l\mathrm{T} - (k'-k)\,\mathrm{X}\,l\mathrm{V} \tag{15}$$

et, dans celle de U,

$$\mathrm{CT} + r\mathrm{X} - \mathrm{A}p\mathrm{V} - C_1(1-\mathrm{X})\,\mathrm{T} - k\mathrm{XT}. \tag{16}$$

p est la pression du gaz et V le volume qu'il occupe à la température T. Pour que l'expression (16) soit indépendante de T, il faut donc, pV étant proportionnel à T, que rX, et par conséquent r, soit de la forme $\alpha + \beta\mathrm{T}$, α et β étant des constantes, et, pour que (15) soit indépendant de T, il est nécessaire alors que l.V soit de la forme

$$a + \frac{b_1}{\mathrm{T}} + C\,l\mathrm{T}.$$

Mais le produit pV étant proportionnel à T, puisqu'il s'agit d'un gaz, on a

$$p\mathrm{V} = \mathrm{RT},$$
$$\log p + \log \mathrm{V} = l\mathrm{R} + l\mathrm{T}$$

et, par conséquent, $\log p$ doit avoir même forme que le logarithme du volume.

Les trois constantes, dans chaque cas particulier, pourront se déterminer par trois mesures prises directement.

125. Les déterminations numériques de la pression des gaz, dégagés par décomposition incomplète, sont moins nombreuses et moins exactes, sans doute, que celles des tensions de vapeur. La détermination précise des températures est très difficile. Il ne faut donc pas s'étonner si la formule précédente donne des résultats moins satisfaisants.

On a trouvé, pour les tensions relatives à la décomposition du chlorure d'argent ammoniacal, de l'iodure d'argent ammoniacal, du chlorure de zinc ammoniacal et du chlorure de chaux ammoniacal, les formules suivantes, comparées avec les chiffres donnés par M. Isambert.

Chlorure de chaux ammoniacal.

$$\log p = \frac{\beta}{T} + \gamma \log T - \alpha,$$

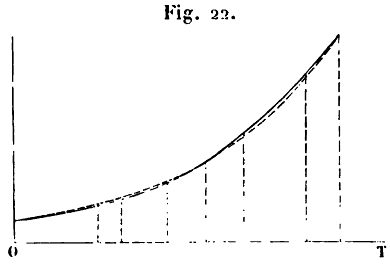
$\alpha = 86{,}4979405$, $\log \beta = 3{,}3538059$, $\log \gamma = 1{,}5184124$.

T.	Pressions d'après M. Isambert.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après M. Isambert.	Pressions d'après la formule.
273.......	141	141,00	298,6....	530	530,02
284,2.....	241	250,80	303,6.....	697	688,17
287,4.....	285	295,99	312.......	1081	1067,83
293,4.....	390	404,24	316,5.....	1351	1351,23

Le plus grand écart est 14^{mm}, représentant 0,01 de la quantité calculée.

La ligne pleine, dans la *fig.* 22, représente les chiffres observés et la ligne pointillée, dont elle s'écarte successivement dans les deux sens, est la courbe calculée.

Fig. 22.



Chlorure de zinc ammoniacal.

$$\log p = -\alpha - \frac{\beta}{T} + \gamma \log T,$$

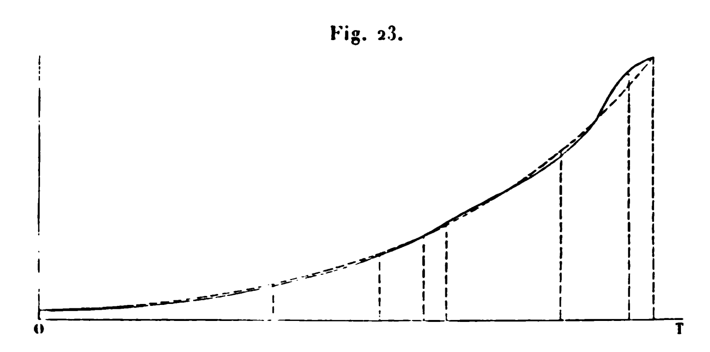
$\alpha = 14{,}3871241$, $\log \beta = 2{,}9917814$, $\log \gamma = 0{,}8921931$.

T.	Pressions d'après M. Isambert.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après M. Isambert.	Pressions d'après la formule.
304.......	57	57,00	358.......	635	626,25
335.......	225	241,86	373.......	1086	1111,83
349.......	433	436,30	382.......	1655	1544,56
355.......	556	555,99	385,5.....	1750	1749,99

Le plus grand écart est 91^{mm}, correspondant à nne erreur de 0,05, équivalent à 1°,3 sur la température observée.

La *fig.* 23, sur laquelle la courbe pleine représente les chiffres observés, permet de croire, par l'irrégularité de la portion extrême, à quelque erreur dans les observations.

Fig. 23.



Iodure d'argent ammoniacal.

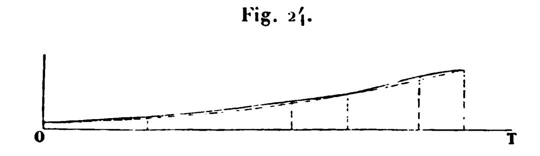
$$\log p = \alpha - \frac{\beta}{T} - \gamma \log T,$$

$\alpha = 58{,}6215009$, $\log\beta = 3{,}6476139$, $\log\gamma = 1{,}2310773$.

T.	Pressions d'après M. Isambert.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après M. Isambert.	Pressions d'après la formule.
293.......	29	29,00	333,5.....	222	222,00
307.......	79	64,37	343.......	327	321,81
326.......	178	161,46	349.......	400	400,00

Le plus grand écart est 17mm, correspondant à une erreur de 2° sur la température.

Fig. 24.



La *fig.* 24 laisse supposer, par l'irrégularité de la courbe pleine, de légères erreurs d'observation.

Chlorure d'argent ammoniacal.

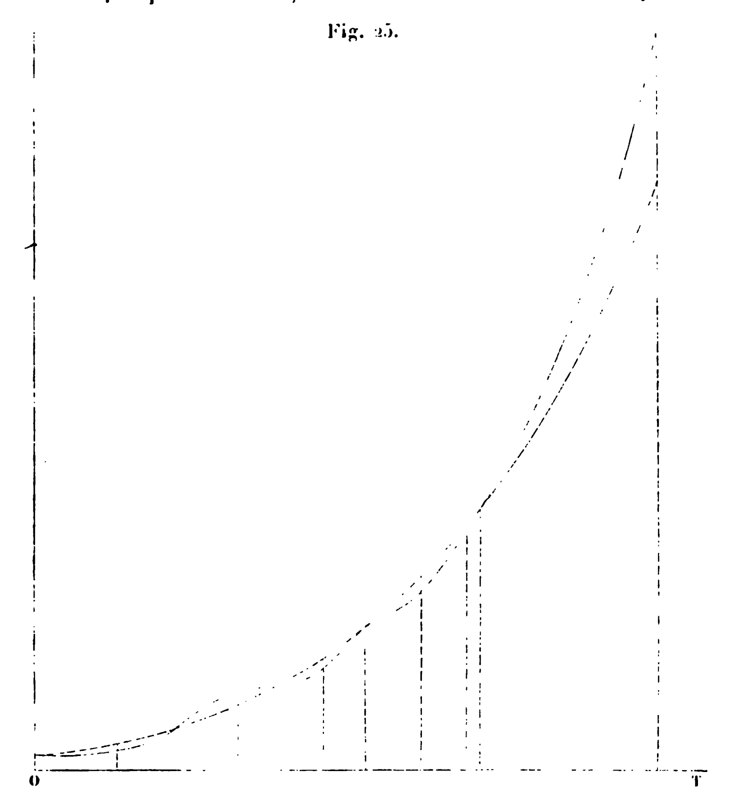
$$\log p = \alpha - \frac{\beta}{T} - \gamma \log T.$$

$\alpha = 53,4991955, \quad \log\beta = 3,6332915, \quad \log\gamma = 1,1744204.$

T.	Pressions d'après M. Isambert.	Pressions d'après la formule.	T.	Pressions d'après M. Isambert.	Pressions d'après la formule.
293.......	93	93,00	344,5.....	1198	1290,40
304.......	125	182,02	350,5.....	1593	1630,34
320.......	528	430,73	358,2.....	1738	1737,97
331,5.....	682	743,13	376.......	4880	3874,40
337.......	946	946,05			

Cette formule présente les écarts les plus forts qui se soient produits. Pour T = 304 et pour T = 320, on trouve 182 au lieu de 125 et 430 au lieu de 528. Ces écarts sont de sens contraire ; il est permis de croire à une erreur d'observation que la vue de la *fig.* 25 rend d'ailleurs fort vraisemblable.

Fig. 25.



126. La grande analogie des tensions de décomposition avec les tensions de vapeurs saturées autorise à essayer, pour représenter les mêmes résultats, la formule plus simple

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50},$$

qui représente, pour les vapeurs, toutes les expériences connues.

On a trouvé ainsi les formules et les résultats suivants :

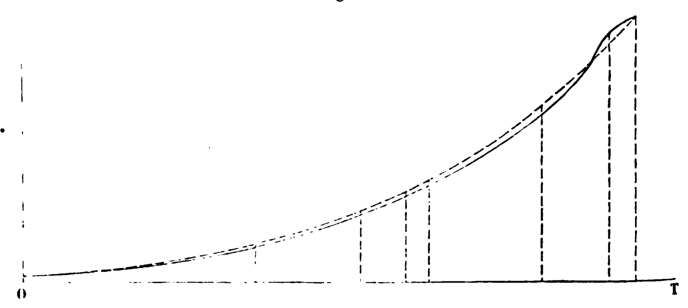
Chlorure de zinc ammoniacal.

$$(a)\qquad p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50},\qquad \lambda = 76,335,\qquad \log G = 8,0347348,$$

$$(b)\qquad p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{100},\qquad \lambda = 43,006,\qquad \log G = 8,3801148.$$

	Pressions		
T.	d'après M. Isambert.	d'après la formule (a).	d'après la formule (b).
304	57,00	57,00	57,00
335	225,00	262,65	258,84
349	433,00	473,08	466,51
355	556,00	599,01	591,44
358	635,00	671,79	665,34
373	1086,00	1155,09	1147,74
382	1655,00	1562,64	1559,63
385,5	1750,00	1750,00	1749,75

Fig. 26.



La *fig.* 26 met en regard les résultats du calcul et ceux de l'observation.

Iodure d'argent ammoniacal.

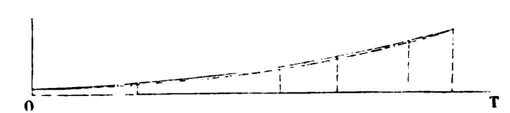
$$(a)\qquad p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50},\qquad \lambda = 73,659,\qquad \log G = 7,7497880,$$

$$(b)\qquad p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{100},\qquad \lambda = 41,652,\qquad \log G = 8,1216180.$$

	Pressions		
T.	d'après M. Isambert.	d'après la formule (a).	d'après la formule (b).
293	29,00	29,00	29,00
307	79,00	62,00	61,57
326	178,00	154,27	153,06
333,5	222,00	213,98	212,67
343	327,00	316,38	315,52
349	400,00	400,00	400,06

La *fig.* 27 représente les deux séries de valeurs.

Fig. 27.



Chlorure d'argent ammoniacal.

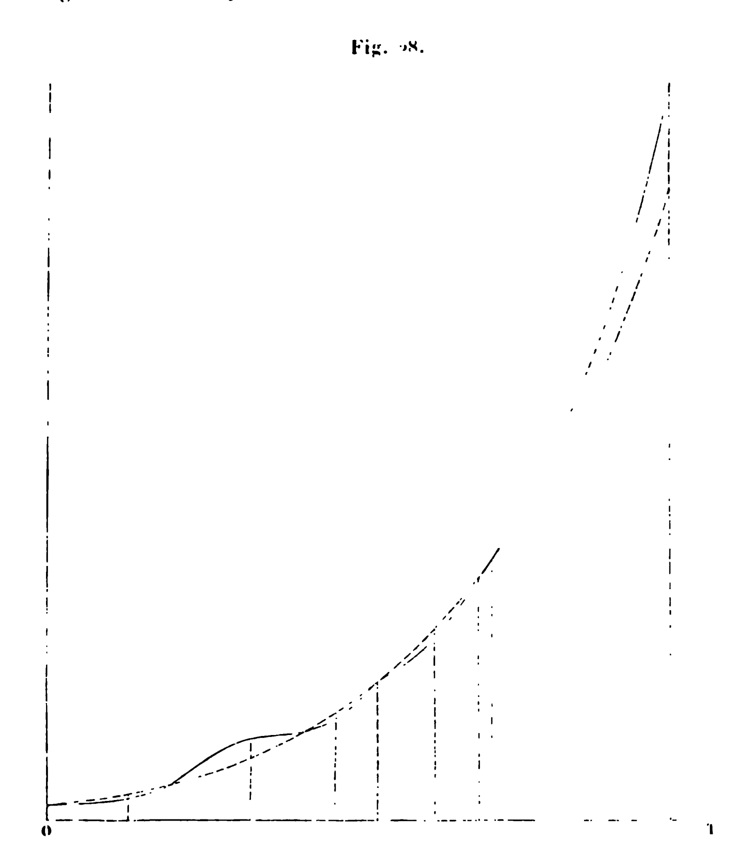
$$(a)\qquad p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50},\qquad \lambda = 77,366,\qquad \log G = 8,6259979,$$

$$(b)\qquad p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{100},\qquad \lambda = 44,012,\qquad \log G = 9,0373929.$$

	Pressions		
T.	d'après M. Isambert.	d'après la formule (a).	d'après la formule (b).
293	93,00	93,00	93,00
304	125,00	176,02	175,94
320	528,00	413,12	408,71
331,5	682,00	716,07	709,62
337	946,00	917,45	910,74
344,5	1198,00	1267,64	1262,39
350,5	1593,00	1623,26	1621,60
352,2	1738,00	1738,00	1738,00
376	4880,00	4203,10	4274,20

Les grands écarts représentés sur la *fig.* 28 montrent, dans la courbe

Fig. 28.



pleine résultant des mesures directes, des irrégularités qui doivent mettre en défiance.

Chlorure de chaux ammoniacal.

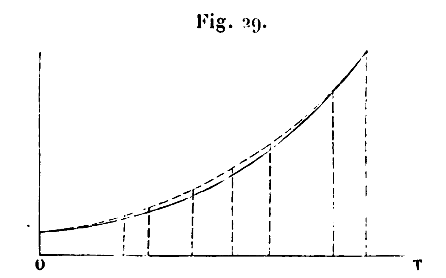
$$(a) \qquad p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}, \qquad \lambda = 68,718, \qquad \log G = 8,4458441,$$

$$(b) \qquad p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{100}, \qquad \lambda = 38,926, \qquad \log G = 8,8301591.$$

	Pressions		
T.	d'après M. Isambert.	d'après la formule (a).	d'après la formule (b).
273	141,00	141,00	141,00
284,2	241,00	272,38	270,95
287,4	285,00	325,20	323,28
293,4	390,00	447,97	445,13
298,6	530,00	584,26	580,80
303,6	697,00	746,86	743,21
312	1081,00	1105,64	1103,42
316,5	1351,00	1350,96	1351,05

La *fig.* 29 représente pour les résultats un accord satisfaisant.

Fig. 29.



127. *Abaissement du point de congélation.* — M. James Thomson, en l'année 1851, annonça comme conséquence des principes de la théorie de la chaleur la possibilité d'abaisser la température de fusion de la glace par un accroissement de pression. L'évaluation de l'abaissement correspondant à une pression donnée accompagnait cette assertion hardie, dont la confirmation expérimentale fut un triomphe pour la théorie.

La découverte de M. Thomson est aujourd'hui la conséquence immédiate des formules connues. Pour un corps quelconque

dont le volume s'accroît de dv, la température restant constante, on a (76)

$$dQ = AT \frac{dp}{dt} dv,$$

dQ désignant la quantité de chaleur qu'il faut fournir dans la transformation.

Dans le passage de l'état solide à l'état liquide, pendant la fusion de 1^{kg} de glace, la température reste constante. L'équation est applicable ; elle donne la dérivée $\frac{dp}{dt}$ de la pression par rapport à la température

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dQ}{AT\,dv}.$$

$\frac{dp}{dt}$ est donc de même signe que $\frac{dQ}{dv}$; or, dans la fusion de la glace, le volume diminue, l'eau est plus dense que la glace : dv est donc négatif; la chaleur latente de fusion dQ est positive et $\frac{dp}{dt}$ est négatif.

La proposition énoncée par James Thomson va plus loin.

Le volume de 1^{kg} d'eau liquide est 0,001 ; celui de 1^{kg} de glace, à la température où elle fond, 0,001087. Pour fondre 1^{kg} de glace, il faut 79^{cal}; pour fondre un poids infiniment petit dm, la quantité de chaleur nécessaire est $79\,dm$. On a donc, en nommant dm le poids de la glace fondue,

$$dv = -0{,}000087\,dm$$

et

$$\frac{dQ}{dv} = -\frac{79}{0{,}000087};$$

par conséquent

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dQ}{AT\,dv} = -\frac{79 \times 426}{0{,}000087 \times 273} = 1416951$$

et

$$\frac{dt}{dp} = -0{,}0000007.$$

Si la pression p s'accroît de 1^{atm}, c'est-à-dire de 10333, représentant la pression de 760^{mm} de mercure sur 1^{mq}, la température

de la glace fondante s'abaissera de

$$dt = 10333 \times 0,0000007 = 0,0072331\,;$$

un accroissement de 100^{atm} sur la pression produirait $\frac{7}{10}$ de degré.

128. M. Kirchhoff a déduit de considérations analogues une conséquence singulière dont la vérification sur l'eau serait difficile, mais que l'expérience confirme pour d'autres substances.

La glace peut se vaporiser sans passer par l'état liquide; c'est pour cela que, dans le Tableau des tensions de la vapeur d'eau, on indique les tensions relatives aux plus basses températures jusqu'à $-30°$.

La série des tensions de vapeur est représentée par une courbe continue, et les mêmes formules conviennent, avec le même degré d'approximation, qui est fort grand, aux températures inférieures et supérieures à celle de la glace fondante.

Quoique la pression varie d'une manière continue, sa dérivée, suivant une remarque judicieuse de M. Kirchhoff, doit changer brusquement de valeur au moment où la température passe par zéro.

La théorie, pour $t = 0$, assigne un point angulaire à la courbe dont les points ont t pour abscisse et p pour ordonnée.

Considérons, pour le démontrer, 1^{kg} de glace à la température zéro. Transformons-le en 1^{kg} de vapeur saturée à la même température. Quel que soit le mode de transformation adopté, la variation de la fonction U sera la même (51); le travail extérieur sera le même aussi, car le volume initial, le volume final et la pression ont même valeur dans les deux cas. La quantité de chaleur qu'il faudra dépenser pour produire le phénomène est donc nécessairement la même.

La transformation peut s'accomplir de deux manières : on peut fondre la glace, évaporer ensuite l'eau obtenue sans changer la température pendant les deux opérations; on peut, en second lieu, évaporer la glace sans qu'elle passe par l'état liquide.

La fusion de la glace exige 79^{cal}.

L'évaporation de la glace doit donc exiger 79^{cal} de plus que celle de l'eau qu'elle produit.

Si donc on nomme dQ_1 la quantité de chaleur nécessaire pour évaporer à la température zéro un poids dm d'eau liquide, et dQ_2 la quantité nécessaire pour évaporer le même poids dm de glace, on aura

$$dQ_2 = dQ_1 + 79\,dm;$$

mais

$$dQ_2 = \mathrm{AT}\frac{dp}{dt}\,dv, \tag{18}$$

$$dQ_1 = \mathrm{AT}\frac{dp}{dt}\,dv, \tag{19}$$

dv étant l'accroissement de volume correspondant à la transformation du poids dm en vapeur. Le volume de 1^{kg} de vapeur à zéro est 212, celui de 1^{kg} d'eau 0,001 : la différence entre le volume de la glace et celui de l'eau est donc négligeable : dv a même valeur dans les deux équations (18) et (19), et, puisque dQ n'est pas égal à dQ_1, il faut que les valeurs de $\frac{dp}{dt}$ soient différentes.

C'est le théorème de M. Kirchhoff.

La différence des deux valeurs de $\frac{dp}{dt}$ est aisée à calculer. En désignant l'une par $\frac{dp_1}{dt}$ et l'autre par $\frac{dp_2}{dt}$, on aura

$$\mathrm{AT}\left(\frac{dp}{dt}\right)_2 dv = \mathrm{AT}\left(\frac{dp}{dt}\right)_1 dv + 79\,dm;$$

par conséquent,

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_2 - \left(\frac{dp}{dt}\right)_1 = \frac{79}{\mathrm{AT}}\,\frac{dm}{dv}.$$

$\frac{dm}{dv}$, rapport du poids d'une certaine quantité d'eau au volume de sa vapeur, a pour valeur, à la température zéro, $\frac{1}{280}$; A est égal à $\frac{1}{426}$, T à 273. On a donc

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_2 - \left(\frac{dp}{dt}\right)_1 = \frac{79 \times 426}{273 \times 280} = 0,44028.$$

L'unité est ici la pression en kilogrammes par mètre carré; si l'on prend pour unité la pression équivalente au millimètre de mercure, il faut multiplier le nombre par $\frac{760}{10333}$, et la différence devient

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_2 - \left(\frac{dp}{dt}\right)_1 = 0,032374.$$

M. Le Châtelier a vérifié sur l'hydrate de chlore le résultat singulier annoncé par M. Kirchhoff.

129. *Chaleur dégagée par un mélange.* — La chaleur dégagée par l'affinité chimique de deux liquides mélangés ou, plus exactement, la relation entre cette quantité de chaleur et la loi des pressions de la vapeur saturée émise par le mélange, a été également obtenue par M. Kirchhoff.

1^{kg} d'acide sulfurique, dont l'état d'hydratation est connu, reçoit un poids infiniment petit dm d'eau pure; cherchons la quantité de chaleur dégagée. Il est nécessaire de supposer le poids dm infiniment petit, afin de pouvoir considérer comme invariable la concentration du mélange.

Désignons par $G\,dm$ la quantité de chaleur dégagée, évidemment proportionnelle à dm.

La détermination de G résulte du théorème de Mayer :

Lorsqu'un corps ou un système de corps, quel qu'il soit, passe d'un état initial donné à un état final également donné, l'accroissement de la fonction U est indépendant de la manière dont le changement s'est accompli (51).

L'accroissement de la fonction U est égal à la quantité de chaleur fournie au corps, diminuée de l'équivalent thermique du travail extérieur accompli.

Nous supposerons, dans l'état initial, 1^{kg} d'acide et un poids dm d'eau, dans des vases séparés, tous deux à la température T. Dans l'état final, le kilogramme d'acide sulfurique aura conservé sa température et sa composition, mais le poids d'eau dm sera réduit en vapeur à la température T.

La transformation peut être opérée de deux manières :

1° On évaporera la vapeur d'eau en dépensant pour cela une quantité de chaleur $r\,dm$;

2° On versera le poids d'eau dm sur l'acide, en maintenant la température constante et enlevant pour cela la chaleur produite par le mélange.

On évaporera ensuite une portion dm du liquide mélangé sans élever la température, en offrant pour cela à cette quantité de vapeur l'espace qu'elle peut saturer et au liquide la quantité de chaleur nécessaire.

On séparera mécaniquement la vapeur formée du liquide placé au-dessous d'elle, en supprimant la communication entre les deux parties du vase.

On diminuera ensuite le volume et l'on accroîtra la pression de la vapeur formée au-dessus de l'acide, de manière à la rendre identique, sans changer la température, à celle qui a été formée par le même poids d'eau dm évaporé sans que l'acide intervienne.

Calculons, pour les égaler, les accroissements de U dans les deux transformations :

1° Quand on évapore le poids dm d'eau sans que l'acide soit en rapport avec elle,

$$r\,dm - \mathrm{A}p(\sigma - s)\,dm$$

est l'excès de la chaleur dépensée $r\,dm$ sur l'équivalent du travail, égal au produit de la pression p par l'accroissement $(\sigma - s)dm$ du volume;

2° Le mélange du poids dm d'eau avec l'acide produit une quantité de chaleur $\mathrm{X}\,dm$ qu'il faut enlever pour que la température ne change pas.

L'évaporation du poids dm d'eau, en présence de l'acide sulfurique, accroît la fonction U de

$$r_1\,dm - \mathrm{A}p_1(\sigma_1 - s)\,dm,$$

r_1 étant la chaleur d'évaporation de l'eau en présence de l'acide et p_1 la pression de la vapeur saturée à la température T quand elle est en présence de l'acide.

En changeant enfin la pression et le volume de la vapeur, sans changer la température, il est permis de considérer la vapeur comme un gaz. La fonction U (52) ne changera pas.

L'équation qui exprime l'égalité des deux accroissements de U est donc, en supprimant le facteur dm,

$$X + r_1 - Ap_1(\sigma_1 - s) = r - Ap(\sigma - s).$$

Si l'on considère la vapeur comme un gaz, on a, la température étant toujours égale à T,

$$p_1\sigma_1 = p\sigma;$$

par conséquent,

$$X = r - r_1,$$

relation remarquable entre la quantité de chaleur dégagée et la diminution de la chaleur d'évaporation due à la présence de l'acide sulfurique.

130. La chaleur d'évaporation r est liée (80), pour un liquide quel qu'il soit, à la pression de la vapeur saturée qu'il émet, par la formule de Clapeyron

$$r = AT(\sigma - s)\frac{dp}{dt}.$$

On peut, à l'aide de cette formule, éliminer de la valeur de X les deux quantités r et r_1.

En négligeant s et en adoptant comme exacte la relation

$$p\sigma = RT,$$

qui le serait si la vapeur était un gaz parfait, on a

$$r = ART^2\frac{\frac{dp}{dt}}{p} = ART^2\frac{d}{dt}lp;$$

on a de même

$$r_1 = ART^2\frac{\frac{dp_1}{dt}}{p_1} = ART^2\frac{d}{dt}lp_1$$

et, par conséquent,

$$X = r - r_1 = ART^2 \frac{d}{dt} l \frac{p}{p_1},$$

formule élégante due à M. Kirchhoff.

131. *Chaleur de dissolution d'un gaz.* — Le calcul de la chaleur produite par la dissolution d'un gaz dans un liquide est une des applications les plus hardies de la théorie mécanique de la chaleur. Si la solubilité est grande, les conditions admises dans les raisonnements sont rarement satisfaites; si elle est petite, la chaleur dégagée l'est aussi et toute vérification devient impossible.

Considérons, dans un vase de volume v, un poids donné g de gaz et un poids de liquide que nous supposerons égal à l'unité. Une portion du gaz entre en dissolution.

Les lois du phénomène sont les suivantes :

Le rapport du poids du gaz dissous à celui du liquide est proportionnel à la pression du gaz.

Il faut bien distinguer la pression du gaz de la pression supportée par le liquide; celle-ci est la somme de la pression du gaz et de celle de la vapeur à laquelle il est mêlé.

Soient

v le volume total;
g le poids du gaz;
v' le volume occupé par la partie non dissoute du gaz et en même temps par la vapeur, nécessairement saturée, du liquide;
s le volume de l'unité de poids du liquide;
σ celui de la vapeur saturée à la température du mélange.

On a évidemment

$$(20) \qquad \frac{v'}{\sigma} + \frac{v - v'}{s} = 1.$$

Cette équation exprime, en effet, que le poids $\frac{v'}{\sigma}$ de la vapeur, ajouté au poids $\frac{v - v'}{s}$ du liquide, donne une somme égale à l'u-

nité, poids total de la substance vaporisée partiellement; il est permis de négliger l'influence du gaz dissous sur le volume du liquide. On déduit de l'équation (20)

$$v' = \frac{\sigma(v-s)}{\sigma-s},$$

$$v - v' = \frac{s(\sigma-v)}{\sigma-s}.$$

Soient z le poids du gaz dissous, p la pression de ce gaz, on aura, d'après la loi de dissolution,

$$z = \beta p \frac{v-v'}{s}. \tag{21}$$

Le poids z du gaz dissous est proportionnel, en effet, à la pression p du gaz non dissous, au poids $\frac{v-v'}{s}$ du liquide; β est une constante, que l'on peut nommer *coefficient de solubilité*, et qui dépend de la température; g étant le poids total du gaz, $g-z$ est celui du gaz non dissous. Les lois de Mariotte et de Gay-Lussac donnent

$$pv' = \mathrm{RT}(g-z); \tag{22}$$

on en déduit, en éliminant z entre les équations (21) et (22),

$$\frac{pv'}{\mathrm{RT}} + \frac{\beta p(v-v')}{s} = g.$$

En remplaçant v' et $\frac{v-v'}{s}$ par leurs valeurs

$$\frac{p\sigma(v-s)}{\mathrm{RT}(\sigma-s)} + \frac{\beta p(\sigma-v)}{\sigma-s} = g$$

et

$$p = \frac{g\mathrm{RT}(\sigma-s)}{\sigma(v-s)+\beta\mathrm{RT}(\sigma-v)}, \tag{23}$$

p désigne la pression du gaz non dissous.

Le système que nous voulons étudier est la réunion du gaz, du liquide et de la vapeur du liquide. La pression, pour ce système, est la somme de la pression p, calculée plus haut, et de la pression de la vapeur qui occupe le même espace.

Cette pression ϖ est déterminée par la nature du liquide et la température supposée constante et donnée du mélange.

$p+\varpi$ doit donc remplacer la pression dans l'application, au système considéré, des formules de la Thermodynamique.

La relation entre la pression, le volume et la température étant connue, nous pouvons (106) déterminer la fonction désignée par U. C'est en égalant deux expressions différentes de cette fonction que M. Kirchhoff détermine la chaleur dégagée par la dissolution.

On a, pour un corps quelconque,

$$dU = dQ - Ap\,dv,$$

dQ désignant la quantité de chaleur communiquée au corps dans la transformation pour laquelle U s'accroît de dU. On a (76)

$$dQ = k\,dt + AT\frac{dp}{dt}\,dv;$$

par conséquent,

$$dU = k\,dt + \left(AT\frac{dp}{dt} - Ap\right)dv.$$

On aura donc, en supposant la température constante et regardant U comme une fonction de v,

$$\frac{dU}{dv} = AT\frac{dp}{dt} - Ap$$

ou, ce qui revient identiquement au même,

$$\frac{dU}{dt} = AT^2\frac{d}{dt}\left(\frac{p}{T}\right).$$

La fonction U, pour une valeur donnée de T, a donc pour expression

$$U = U_0 + AT^2\int_{v_0}^{v}\frac{d}{dt}\,\frac{p}{T}.$$

Cette formule, déjà obtenue (106), convient à tous les corps.

D'après la règle de différentiation d'une intégrale définie par rapport à une variable dont dépendent les limites, on peut remplacer cette équation par

$$U = U_0 + AT^2\frac{d}{dt}\int_{v_0}^{v}\frac{p}{T}\,dv - \left(\frac{p}{T}\right)_v\frac{dv}{dt} + \left(\frac{p}{T}\right)_{v_0}\frac{dv_0}{dt},$$

qui lui est identique; $\left(\frac{p}{T}\right)_v$ et $\left(\frac{p}{T}\right)_{v_0}$ désignent les valeurs de $\frac{p}{T}$ lorsque v y est successivement remplacé par les deux limites.

Nous déduirons de cette formule l'accroissement de la fonction U, produit par les opérations suivantes :

1° Le liquide, dont le poids est égal à l'unité, est à la température T, sans qu'aucune portion soit volatilisée. Le gaz, que le liquide doit dissoudre, est séparé du liquide et, comme lui, à la température T.

2° On réduit le liquide en vapeur saturée sans changer la température.

3° On mêle le gaz à la vapeur du liquide.

4° On comprime le mélange sans laisser la température augmenter, en opérant assez lentement pour que l'équilibre puisse s'établir pour chaque valeur du volume et que la portion liquéfiée de la vapeur dissolve la quantité de gaz, proportionnelle à son poids et à la pression, qu'elle peut absorber.

La quatrième opération a pour résultat de réduire toute la vapeur à l'état liquide et de dissoudre dans ce liquide la totalité du gaz.

Calculons les variations de U pendant cette série d'opérations.

Pour le liquide réduit en vapeur, puis condensé par la compression et qui conserve la même température, la variation de la fonction U est égale à zéro.

Le calcul se réduira donc à la variation due dans la quatrième opération à la compression du gaz. Cette variation est exprimée, nous l'avons vu, par

$$AT^2 \frac{d}{dt}\int_{v_0}^{v} \frac{p}{T}\,dv - \left(\frac{p}{T}\right)_v \frac{dv}{dt} + \left(\frac{p}{T}\right)_{v_0} \frac{dv_0}{dt}.$$

On a trouvé (130)

$$\frac{p}{T} = \frac{gR(\sigma - s)}{\sigma(v - s) + \beta RT(\sigma - v)}.$$

Les limites v_0 et v sont : pour v_0, le volume du kilogramme de vapeur saturée, auquel on a mélangé le poids g de gaz; pour v, le

volume s d'un poids de liquide égal à l'unité, qui, par la dissolution du gaz, augmente d'une quantité négligeable.

A la limite inférieure v, il est permis de substituer le volume σ de la vapeur; car, tant que le volume total est plus grand que σ, la température étant invariable, la vapeur n'est pas saturée; elle se comporte comme un gaz, et, ni pour elle ni pour le gaz qui s'y trouve mêlé, la fonction U n'éprouve (52) de changement.

La variation de U peut donc être réduite à

$$\mathrm{AT}^2 \frac{d}{dt}\int_\sigma^s \frac{p}{\mathrm{T}}\,dv - \mathrm{A}\frac{ds}{dv}\left(\frac{p}{\mathrm{T}}\right)_s + \mathrm{A}\frac{d\sigma}{dt}\left(\frac{p}{\mathrm{T}}\right)_\sigma.$$

En remplaçant $\frac{p}{\mathrm{T}}$ par sa valeur, on a

$$\int_x \frac{p}{\mathrm{T}}\,dv = \frac{g\mathrm{R}(\sigma - s)}{\sigma - \beta\mathrm{RT}}\, l\left(v + \sigma\frac{\beta\mathrm{RT} - s}{\sigma - \beta\mathrm{RT}}\right),$$

et l'intégrale, prise entre les limites σ et s, devient

$$\frac{g\mathrm{R}(\sigma - s)}{\sigma - \beta\mathrm{RT}}\, l\,\frac{\beta\mathrm{RT}}{\sigma}.$$

On a d'ailleurs

$$\left(\frac{p}{\mathrm{T}}\right)_s = \frac{g}{\beta\mathrm{T}},$$

$$\left(\frac{p}{\mathrm{T}}\right)_\sigma = \frac{g\mathrm{R}}{\sigma}$$

et, par conséquent,

$$\mathrm{U} = \mathrm{U}_0 + \mathrm{AT}^2\frac{d}{dt}\,\frac{g\mathrm{R}(\sigma - s)}{\sigma - \beta\mathrm{RT}}\, l\,\frac{\beta\mathrm{RT}}{\sigma} - \mathrm{A}\frac{ds}{dt}\,\frac{g}{\beta\mathrm{T}} + \mathrm{A}\frac{d\sigma}{dt}\,\frac{g\mathrm{R}}{\sigma}.$$

On peut calculer une seconde valeur de U.

L'accroissement de U, en effet, étant indépendant de la manière dont s'accomplit le changement d'un même état initial à un même état final, nous supposerons que, dans l'état initial, le gaz soit séparé du liquide dont aucune portion n'est vaporisée. On les enferme dans un même cylindre, la température étant maintenue constante, et, à mesure que le gaz se dissout, on diminue le volume de manière à laisser la pression constante jusqu'au moment où tout le gaz est dissous. La quantité de chaleur qu'il faut enlever

pour maintenir la température constante est la chaleur X produite par la dissolution, et la diminution de U est la somme de cette quantité de chaleur et de l'équivalent du travail négatif Apv résultant de la diminution de volume du gaz sous la pression p. On peut donc écrire

$$X + Apv = U - U_0,$$

et cette équation, d'après la valeur connue de $U - U_0$, fera connaître X.

La formule ainsi obtenue présente peu d'intérêt. Quand un gaz est mêlé à une vapeur, une combinaison partielle peut, dans un grand nombre de cas, se produire ; et il ne suffirait pas, pour la détruire, de restituer le volume primitif. Le phénomène n'est donc pas réversible et les formules ne sont pas applicables.

CHAPITRE X.

LA CONDENSATION PENDANT LA DÉTENTE.

132. Faible rendement attribué par Regnault à la machine à vapeur. — 133. Il n'a pas tenu compte de la condensation pendant la détente. — 134, 135. L'influence de la condensation est défavorable au travail, et cependant la découverte du phénomène a augmenté la valeur calculée du rendement. — 136. On pourrait prévoir la condensation en assimilant la vapeur à un gaz. — 137. Le calorique spécifique de la vapeur saturée est négatif. — 138. Calcul de ce calorique spécifique. — 139. Calcul de la quantité de vapeur liquéfiée pendant la détente. — 140. — Deuxième démonstration. — 141. Troisième démonstration. — 142. Applications. Maxima de la quantité d'eau condensée. — 143. Démonstration directe de la formule. — 144. Application à la vapeur d'eau. — 145. Application à la vapeur d'éther. — 146. Solution du même problème en admettant les principes de Clapeyron : la vapeur se condenserait par la compression. — 147. Le calorique spécifique de la vapeur d'eau saturée serait positif. — 148. Calcul de la pression en fonction de la température, en considérant la vapeur comme un gaz, sans faire aucune hypothèse sur la loi de la chaleur latente. — 149. Emploi de la vapeur surchauffée; avantage qui en résulte. — 150. Applications numériques. — 151. Chemise de Watt. — 152. L'influence des parois rend les calculs fort éloignés de la vérité.

132. Les conclusions de Regnault sur l'effet utile des machines à vapeur ont, pendant quelques années, ému les mécaniciens. La machine à vapeur, s'il avait fallu croire l'illustre physicien, serait un moteur très imparfait. Les machines les mieux construites ne rendent en travail qu'une très petite partie de la dépense.

Regnault avait négligé dans ses calculs une circonstance alors inconnue, à l'étude de laquelle est consacré ce Chapitre.

On n'a jamais, d'ailleurs, contesté les services rendus par la vapeur; sans se plaindre du nombre de kilogrammètres, on trouvait son équivalent en calories trop petit.

1^{kg} de charbon produit, en brûlant, 8000^{cal}; chaque calorie équivaut à 426^{kgm}. Les mécaniciens, sans le contester, n'ont jamais espéré 3408000^{kgm} par kilogramme de charbon, ni accusé d'imperfection une machine qui, par heure et par force de cheval, consomme plus de 80^{gr} de charbon. Telle devrait être, cependant, d'après le principe de Mayer, accepté sans commentaire, la ration théorique d'une machine.

133. Le théorème de Carnot avait abaissé la limite. Les températures extrêmes, dans une machine sans condenseur, étant 150° et 100°, il assignait pour limite supérieure au rendement théorique la fraction

$$\frac{423 - 373}{423} = 0,114.$$

C'est par ce facteur, en mettant tout au mieux, qu'il faut multiplier le chiffre indiqué par l'équivalent mécanique de la chaleur, les 388000^{kgm} ainsi déclarés possibles pour chaque kilogramme de charbon brûlé laissent une belle carrière au progrès.

Le raisonnement par lequel Regnault proposait une évaluation beaucoup moindre contient deux erreurs : l'une de principe, qui accroît le résultat; l'autre de fait, qui le diminue. Toute correction faite, le chiffre véritable est beaucoup plus grand que le sien.

La vapeur, à une température et sous une pression données, contient, suivant Regnault comme suivant tous les physiciens auxquels il s'adressait alors, une quantité déterminée de chaleur. Une portion de cette chaleur disparaît dans la machine et s'y transforme en travail. Il suffit donc, pour juger la puissance d'une machine, de calculer la chaleur qui *entre* et d'en retrancher celle qui *sort*. La différence, multipliée par l'équivalent mécanique de la chaleur, représente le travail.

Regnault, en raisonnant ainsi, croyait appliquer le principe encore peu connu et peu commenté de Mayer. On ignorait alors que la quantité de chaleur contenue dans un corps n'est nullement déterminée. Le travail d'une machine est représenté, non

par la différence entre la chaleur qui entre et celle qui sort, cette différence n'a pas de sens précis, mais par la diminution de la fonction désignée par U (50). Si, pendant le travail de la vapeur, on ne donne ni n'enlève de chaleur, la variation de la fonction U est égale et de signe contraire à l'équivalent du travail accompli, dont elle est, par conséquent, la mesure.

La fonction U, pour 1^{kg} de vapeur saturée à la température T, a pour expression (54)

$$CT + r - Ap(\sigma - s),$$

C étant le calorique spécifique de l'eau, r la chaleur d'évaporation à la température T, p la pression, σ le volume de 1^{kg} de vapeur et s celui de 1^{kg} d'eau.

Pour Regnault, la quantité de chaleur *contenue* dans 1^{kg} de vapeur était représentée par

$$CT + r,$$

c'est-à-dire par le nombre de calories nécessaires pour transformer 1^{kg} fictif d'eau liquide à la température zéro en 1^{kg} de vapeur à la température T. Il ne tenait pas compte du terme $Ap(\sigma - s)$, qui représente le travail extérieur produit pendant la transformation de l'eau en vapeur. Ce terme négatif a pour valeurs :

Pour $T = 423$........... 44,08
Pour $T = 373$........... 40,20

Il augmente avec la température; en le négligeant, on trouve pour la diminution de la fonction U, correspondant à une variation donnée de température, une évaluation trop grande.

On a, d'après les Tables déduites directement de l'expérience :

Pour $T = 423$...... $U = 423 + 500 - 44,08 = 878,4$
Pour $T = 373$...... $U = 373 + 535 - 40,20 = 867,8$

La différence 10,60 entre les valeurs de U doit représenter le travail. Sur 635 unités de chaleur nécessaires pour produire 1^{kg} de vapeur saturée à 150°, la machine en utiliserait 10. Tel est le résultat que Regnault aurait dû obtenir.

Une circonstance dont on n'a pas tenu compte le rend inexact.

134. La vapeur se liquéfie en partie pendant le travail. Ce fait important a été découvert par Clausius et par Rankine, à peu près en même temps. Tous deux l'ont aperçu comme conséquence de la théorie. Beaucoup d'autres, avant eux, avaient vu des gouttes liquides ruisseler dans l'intérieur du cylindre, s'y accumuler et rendre nécessaire l'enlèvement d'une quantité notable de liquide; mais on croyait cette eau mécaniquement entraînée de la chaudière.

La condensation de la vapeur rend la fonction U plus petite. La diminution de cette fonction s'accroît donc par la substitution d'eau liquide à une portion de la vapeur. Pour parler le langage accepté il y a quarante ans, une plus grande quantité de chaleur, par l'effet de cette condensation, est abandonnée dans l'intérieur de la machine. L'évaluation du travail produit sera, par là, augmentée.

135. Avant de démontrer la liquéfaction nécessaire d'une portion de la vapeur, nous en examinerons de plus près les conséquences.

Si James Watt, pendant qu'il construisait sa première machine, avait pu deviner, ou constater, cette liquéfaction, elle aurait certainement diminué ses espérances.

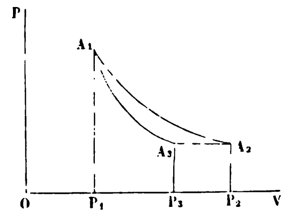
La transformation en liquide inerte de la vapeur si chèrement achetée, et amenée dans le cylindre avec tant de soin, aurait été pour lui une déception. Le fait, opposé comme une réponse triomphante aux détracteurs de la machine, semble, à première vue, et est réellement une imperfection; avant de l'affirmer, il faut y regarder de plus près.

La vapeur, en se condensant, dégage de la chaleur; elle réchauffe la partie qui reste gazeuse. On peut la comparer à un soldat qui, en tombant pendant le combat, remet ses armes à ceux qui l'entourent : elles ne cessent pas d'être utiles. Mais on

admettra diffficilement que, tout compensé, l'évènement soit heureux.

Supposons que, 1^{kg} de vapeur étant introduit dans le cylindre, la détente se fasse entre la température initiale T_0 et la température finale T_1. Pour chaque température, la pression de la vapeur est déterminée; nous aurons pour elle, entre la température T_0 et la température T_1, la même série de valeurs dans les deux cas. Mais, lorsqu'une portion est condensée, la vapeur, à température et à pression égales, occupe un volume moindre. Le travail étant l'aire d'une courbe dont les points ont pour ordonnées les pressions et pour abscisses les volumes, la condensation partielle diminue les abscisses sans changer les ordonnées; le point initial étant le même, elle diminue l'aire qui mesure le travail. L'influence de la condensation est défavorable. La *fig.* 30 le montre aux yeux, s'il en est besoin. La surface $A_1A_3P_3P_1$ est plus petite que $A_1A_2P_2P_1$.

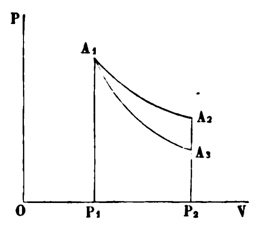
Fig. 30.



Si, au lieu des températures extrêmes, on se donnait les volumes occupés par la vapeur au commencement et à la fin de la course du piston, la conclusion serait la même. Pour un même volume de vapeur saturée, la température, et par conséquent la pression de celle dont le poids est moindre, sera plus petite. Le volume de 1^{kg} de vapeur saturée augmente, en effet, quand la température diminue : égal à 210^{mc} à la température zéro, il est, à 200°, réduit à $0,125$. Le travail, dans le cas où la vapeur se condense en partie, est donc représenté par l'aire d'une courbe dont les points ont les mêmes abscisses et les ordonnées sont plus

petites. La surface $A_1A_3P_2P_1$ (*fig.* 31) est plus petite que $A_1A_2P_2P_1$.

Fig. 31.



A quelque point de vue que l'on se place, soit que l'on assigne les températures extrêmes, soit que l'on se donne le volume au commencement et à la fin de la course du piston, la condensation pendant la détente diminue le travail produit.

Les physiciens, cependant, ont vu avec raison, dans la découverte de la condensation, une réponse heureuse aux calculs de Regnault.

Ces conclusions semblent contradictoires. Le constructeur d'une machine à vapeur doit-il, oui ou non, considérer la condensation pendant la détente comme favorable au travail? La question semble nette.

Elle l'est si peu qu'il est impossible d'y répondre.

Si deux liquides, identiques pour tout le reste, différaient en un point seulement, la vapeur de l'un se condensant pendant la détente, celle de l'autre conservant l'état gazeux, on pourrait demander lequel des deux, pour une même dépense de chaleur, produit le plus de travail. L'avantage, nous l'avons prouvé, serait pour la vapeur qui ne se condense pas. Mais l'hypothèse implique contradiction. La théorie lie les unes aux autres les propriétés d'une même vapeur; il n'est pas permis, même hypothétiquement, d'en changer une sans toucher aux autres; cela est si vrai que, les autres propriétés de l'eau étant connues, la théorie a révélé la condensation.

Le problème proposé : La condensation, *lorsque rien autre n'est changé,* est-elle oui ou non favorable? implique contradiction dans son énoncé.

Supposons, les conditions sont analogues, qu'en calculant la surface d'une ellipse on se soit persuadé que les rayons vecteurs issus du foyer coupent la courbe à angle droit. Cette erreur introduite dans des raisonnements, d'ailleurs irréprochables, pourra conduire à des résultats fort éloignés de la vérité. Aucun géomètre ne serait embarrassé pour démontrer, en s'appuyant sur la condition admise, que l'ellipse est équivalente à un cercle de rayon égal au plus petit des rayons vecteurs.

Si un tel résultat était annoncé, on s'étonnerait de trouver à l'ellipse une si petite surface. On découvrirait bien vite la cause de l'erreur : l'ellipse, contrairement à l'hypothèse admise, coupe obliquement ses rayons vecteurs.

Pourrait-on dire alors que cette circonstance accroît la surface?

Pourrait-on demander si, *toutes choses égales d'ailleurs,* une courbe qui coupe ses rayons vecteurs à angle droit est plus petite que celle qui les coupe obliquement? ou plus simplement, cela revient au même, si la surface d'un cercle, *toutes choses égales d'ailleurs,* est plus grande que celle d'une ellipse?

La question n'a pas de sens.

Ceux qui, sans tenir compte de la condensation, avaient calculé l'effet utile comme si elle n'avait pas lieu, acceptaient une formule que cette omission rend inexacte. Le résultat doit être rejeté, non corrigé. On ne doit pas, parce qu'il est trop petit, en conclure que la circonstance négligée en démontrant la formule est, par elle-même, de nature à accroître le travail.

Je proposerai une seconde comparaison. Un industriel fait ses comptes. Le résultat est défavorable. La recette semble inférieure aux frais de fabrication. Il étudie la situation et découvre qu'un vol fait dans sa caisse rendait son calcul faux. Les affaires vont bien. Il pourra se réjouir d'avoir appris le vol, sans croire pour cela que le voleur lui ait rendu service.

136. Revenons sur le fait de la condensation pendant le travail.

Rankine et Clausius en ont affirmé la nécessité. Leur décou-

verte, vérifiée par les expériences de M. Hirn, a été considérée comme un triomphe pour les principes nouveaux dont, chacun de leur côté, ils l'ont déduite.

On s'explique difficilement l'étonnement qu'elle a causé. Personne, jusque-là, ne s'était posé la question. Elle se présente pourtant bien naturellement, et le plus simple examen suggérait la réponse.

La vapeur se dilate dans le cylindre d'une machine à vapeur. La dilatation est une cause de refroidissement. Le refroidissement tend à condenser la vapeur. D'un autre côté, l'accroissement de volume permet au même poids de vapeur de rester à l'état de saturation à une température moindre. Deux effets contraires sont donc en présence. Lequel des deux l'emportera? Les mécaniciens et les physiciens, dans leurs études incessantes sur la vapeur d'eau, n'avaient pas eu la curiosité de le chercher. On avait cru, sur la foi de Watt, à une compensation parfaite. La vapeur, échauffée par la compression ou refroidie par l'expansion, devait saturer, à chaque instant, l'espace occupé par elle. Quand, après le travail d'une machine, on trouvait de l'eau dans le cylindre, on la croyait sortie de la chaudière et entraînée mécaniquement.

Les lois du refroidissement d'*un gaz* par expansion étaient bien connues (19). 1^{kg} d'air à 150°, sous une pression de 5^{atm}, c'est-à-dire de 51665^{kg} par mètre carré, se dilatant jusqu'à ce que la pression soit réduite à 10333^{kg}, c'est-à-dire 1^{atm}, prendrait, le calcul est facile, une température absolue égale à 213, c'est-à-dire 60° au-dessous de zéro, se refroidissant de 210°.

1^{kg} de vapeur d'eau saturée à 150° a précisément une pression égale à 5^{atm}; s'il se dilate en produisant du travail jusqu'au moment où la pression est de 1^{atm}, il aura, si la vapeur reste saturée, une température de 100° et se refroidira, par conséquent, de 50°.

Si donc, comme on le supposait avant la découverte de Clausius, la vapeur restait tout entière à l'état gazeux, il faudrait admettre que deux gaz, l'air et la vapeur d'eau, travaillant dans des circonstances identiques de pression initiale et de pression finale, se refroidiraient l'un de 210°, l'autre de 50°.

Les caloriques spécifiques étant différents et ceux de la vapeur d'eau étant mal connus, cette différence n'implique pas contradiction, mais elle paraît peu vraisemblable, et il est tout naturel de l'expliquer en supposant que la vapeur ne reste pas gazeuse, c'est-à-dire qu'elle se condense. Si les physiciens n'avaient pas le droit d'affirmer la condensation de la vapeur, les théories connues les préparaient à en accueillir l'annonce sans étonnement.

137. La condensation de la vapeur pendant la détente a été annoncée sous une forme qu'il faut expliquer : le calorique spécifique de la vapeur saturée est négatif.

Tous les corps, nous l'avons expliqué (7), peuvent avoir un calorique spécifique négatif : cela dépend des conditions de leur échauffement. Le calorique spécifique de la vapeur saturée n'est ni à volume constant ni à pression constante, mais à volume décroissant et à pression croissante. 1^{kg} de vapeur saturée occupe un volume d'autant moindre que la température est plus élevée. Le coefficient de dilatation, pour elle, est négatif. La diminution du volume produit un échauffement; si cet échauffement est trop grand, il faudra le diminuer, et, pour cela, enlever de la chaleur.

Remarquons bien que la vapeur saturée n'est pas une substance déterminée comme l'eau, le mercure ou l'hydrogène. Dans la liste des corps simples ou composés, si complète qu'elle soit, il n'en existe pas qu'on puisse appeler *vapeur saturée*. Pas plus qu'on ne pourrait inscrire sur la liste un corps se nommant: *un mètre cube d'eau*. Comment, en effet, considérer 1^{kg} d'un tel corps? On peut, il est vrai, parler de 1^{kg} de vapeur saturée, mais si on le comprime ou le dilate, le refroidit ou l'échauffe, il s'évanouira pour faire place à 1^{kg} de vapeur surchauffée ou à un mélange de vapeur et de liquide. La prétendue substance nommée *vapeur saturée* cessera d'exister.

Quand on a produit, sous un volume donné, 1^{kg} de vapeur saturée, il faut, pour l'échauffer de 1° sans changer le vo-

lume, lui donner une quantité *positive* de chaleur qui est le calorique spécifique de la vapeur à volume constant. Après cette opération, la vapeur n'est plus saturée; elle est surchauffée. Pour la rendre saturée, sans lui faire perdre l'élévation produite dans la température, il faut diminuer le volume, la comprimer par conséquent. Mais la compression échauffe. Pour que la vapeur conserve la même température en diminuant de volume, il faut, pendant cette seconde opération, lui enlever de la chaleur. Cette chaleur enlevée est, pour l'eau, plus grande que le calorique spécifique à volume constant. Tel est le théorème de Clausius.

Puisque le calorique spécifique de la vapeur saturée est négatif, il faut, quand elle s'échauffe, lui enlever de la chaleur, lui en fournir quand elle se refroidit. Quand le travail, dans le cylindre d'une machine, refroidit la vapeur, il faudrait donc, pour qu'elle restât saturée, que les corps voisins donnassent de la chaleur; quand ils ne le peuvent elle se liquéfie.

138. Pour calculer le calorique spécifique de la vapeur saturée, considérons un vase de volume v, contenant un poids x de vapeur et un poids $1 - x$ de liquide. Cherchons la quantité de chaleur nécessaire pour accroître la température de dt. Nous avons (55 et 82) résolu ce problème, en faisant remarquer que l'étude des détails rendrait la solution moins facile.

Après avoir calculé la somme, cherchons chacune des parties. Le calorique spécifique que nous cherchons figure précisément dans l'une d'elles.

Pour accroître la température de dt, il faut : 1° chauffer le liquide dont le poids est $(1 - x)$: la quantité de chaleur nécessaire est $C(1 - x)\,dt$; 2° chauffer le poids x de vapeur saturée, *en la laissant saturée :* h étant le calorique spécifique de la vapeur saturée, la quantité de chaleur nécessaire est $hx\,dt$; 3° cette vapeur saturée, qui s'est échauffée en restant saturée, ne remplira plus la partie libre du vase : étant plus chaude, elle sature un espace moindre; une nouvelle quantité dx de liquide devra s'évaporer, et, si r est la chaleur d'évaporation, la quantité de chaleur né-

cessaire sera $r\,dx$, que nous pourrons écrire, x étant, pour une valeur de v, fonction déterminée de t,

$$\frac{dx}{dt}\,dt.$$

La quantité de chaleur à fournir est donc

$$\left[C(1-x)+hx+r\frac{dx}{dt}\right]dt.$$

Si, la température restant constante, le volume s'accroissait de dv, la quantité de vapeur s'accroîtrait de $\frac{dx}{dv}\,dv$, et la quantité de chaleur à fournir serait

$$r\frac{dx}{dv}\,dv.$$

En désignant donc par dQ la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour rendre possible le changement infiniment petit le plus général, dans lequel t s'accroît de dt et v de dv, on a

$$(1)\qquad dQ=\left[C(1-x)+hx+r\frac{dx}{dt}\right]dt+r\frac{dx}{dv}\,dv.$$

Le théorème de Mayer exige (50) que la différence

$$dQ-A p\,dv$$

soit intégrable. La condition, pour qu'il en soit ainsi, est

$$\frac{d}{dv}\left[hx+C(1-x)+r\frac{dx}{dt}\right]=\frac{d}{dt}\left(r\frac{dx}{dv}-Ap\right),$$

c'est-à-dire, en remarquant que r et h sont indépendants de v et en supprimant le terme commun $r\frac{d^2x}{dt\,dv}$,

$$(h-C)\frac{dx}{dv}=\frac{dr}{dt}\frac{dx}{dv}-A\frac{dp}{dt};$$

$\frac{dx}{dv}$ est égal, comme il a été expliqué plusieurs fois (54), à $\frac{1}{\sigma-s}$, σ étant le volume de 1^{kg} de vapeur saturée et s celui de 1^{kg} de

liquide. On a donc, en multipliant par $\sigma - s$ égal à $\frac{dv}{dx}$,

$$h - C = \frac{dr}{dt} - A\frac{dp}{dt}(\sigma - s);$$

or, d'après le théorème de Clapeyron (80),

$$r = AT\frac{dp}{dt}(\sigma - s);$$

on a donc

$$h - C = \frac{dr}{dt} - \frac{r}{T},$$

$$(2) \qquad h = C + \frac{dr}{dt} - \frac{r}{T}.$$

On a, dans le cas de l'eau,

$$r = 800 - 0,705\,T.$$

On en déduit, en remplaçant C, calorique spécifique de la vapeur d'eau, par l'unité,

$$h = 1 - \frac{800}{T};$$

pour les valeurs de T inférieures à 800, c'est-à-dire pour les températures inférieures à 527°, h est négatif.

139. Il ne suffit pas de savoir que, pour refroidir la vapeur en la laissant saturée, il faut lui fournir de la chaleur, ni même d'avoir calculé l'expression de cette quantité de chaleur, correspondant à un abaissement infiniment petit dt de la température; il faut chercher quelle est, lorsque cette chaleur fait défaut, la portion qui reprend l'état liquide.

Reprenons la formule (1)

$$dQ = \left[hx + C(1 - x) + r\frac{dx}{dt}\right]dt + r\frac{dx}{dv}dv.$$

Remplaçons $h - C$ par la valeur obtenue, $\frac{dr}{dt} - \frac{r}{T}$; l'équation deviendra

$$dQ = \left(\frac{dr}{dt} - \frac{r}{T}\right)x\,dt + C\,dt + r\left(\frac{dx}{dt}dt + \frac{dx}{dv}dv\right).$$

Mais

$$\frac{dx}{dt}\,dt + \frac{dx}{dv}\,dv = dx;$$

par conséquent,

$$dQ = \left[\left(\frac{dr}{dt} - \frac{r}{T}\right)x + C\right]dt + r\,dx.$$

Si la vapeur est dilatée ou comprimée sans addition de chaleur, on a

$$dQ = 0$$

et, par conséquent,

(3) $$0 = x\left(\frac{dr}{dt} - \frac{r}{T}\right) + r\frac{dx}{dt} + C.$$

Est-il nécessaire de faire remarquer que la dérivée $\frac{dx}{dt}$, qui multiplie r dans cette équation, n'est pas la même que la dérivée $\frac{dx}{dt}$ qui figurait dans l'équation (1) comme multiplicateur de dt? La première est le rapport de dx à dt pendant l'expansion, l'autre étant le rapport de dx à dt lorsque le volume reste constant.

L'équation (3) peut s'écrire

(4) $$C + \frac{d.rx}{dt} - \frac{rx}{T} = 0;$$

elle a pour intégrale

(5) $$rx = GT - CT\,lT,$$

G étant une constante introduite par l'intégration.

Cette équation fait connaître, à chaque instant de la détente, pour une valeur donnée de la température, la quantité x de vapeur non condensée et, par conséquent, le poids $(1 - x)$ du liquide formé.

Il est aisé de s'expliquer la présence d'une indéterminée G dans la formule. La température T étant choisie arbitrairement, la chaleur d'évaporation r peut s'en déduire; mais il est impossible, on le comprend, de calculer, d'après cette seule donnée, le rapport du poids de la vapeur à celui du liquide : il dépend du vo-

lume initial du vase, qui ne figure pas dans la formule. La constante G le remplace.

140. L'équation (5)

$$rx = \mathrm{GT} - \mathrm{CT}\,l\mathrm{T}$$

peut se démontrer de plusieurs manières.

Lorsque la vapeur se détend, sans qu'aucune quantité de chaleur lui soit communiquée, on a, d'après nos notations habituelles,

$$d\mathrm{Q} = 0;$$

l'entropie (68) $\int \frac{d\mathrm{Q}}{\mathrm{T}}$ est donc constante. Or nous avons trouvé (71) pour l'entropie de 1^{kg} composé de $(1 - x)$ de liquide et de x de vapeur l'expression

$$\mathrm{S} = \mathrm{C}\,l\mathrm{T} + \frac{rx}{\mathrm{T}}.$$

On doit donc avoir, en désignant par G une constante,

$$\mathrm{G} = \frac{rx}{\mathrm{T}} + \mathrm{C}\,l\mathrm{T}.$$

C'est précisément l'équation (5).

141. On obtiendrait la même équation en exprimant que, pendant la détente, sans addition ni soustraction de chaleur, lorsque la température varie, la variation de la fonction U est équivalente au travail accompli.

La fonction U (54), pour un poids x de vapeur, saturée bien entendu, associé au poids $(1 - x)$ de liquide, a pour expression

$$\mathrm{U} = \mathrm{CT} + rx - \mathrm{A}p\,x(\sigma - s), \tag{6}$$

r, σ et s ayant la même signification que dans les Chapitres précédents.

On déduit de (6), par la différentiation, en remarquant que, dans ce changement adiabatique, une seule variable est indépen-

dante,

$$dU = C\,dt + \frac{d.rx}{dt}dt - A\frac{dp}{dt}dt\,x(\sigma - s) - Ap\,d.x(\sigma - s).$$

La variation dU doit être égale à $-Ap\,dv$, c'est-à-dire à

$$-Ap\,d[s + x(\sigma - s)]$$

et, puisque s est constant, à

$$-Ap\,d.x(\sigma - s);$$

l'égalité

$$dU = -Ap\,dv$$

devient donc

$$C\,dt + \frac{d.rx}{dt}dt - A\frac{dp}{dt}dt\,x(\sigma - s) = 0.$$

En supprimant le facteur dt, remplaçant $A\frac{dp}{dt}(\sigma - s)$ (80) par sa valeur $\frac{r}{T}$, on trouve

$$0 = C + \frac{d.rx}{dt} - \frac{rx}{t}.$$

C'est précisément l'équation (4).

142. Considérons, comme application, 1^{kg} de vapeur saturée à 150°, sans mélange de liquide ; elle se détend, produit du travail, la température s'abaisse à 100°. Quel sera le poids de vapeur condensée pendant la détente ?

On doit, d'après l'énoncé, en faisant $T = 423$, température absolue qui correspond à 150°, avoir $x = 1$. Par conséquent, en prenant pour unité le calorique spécifique C de l'eau,

$$r = 423\,G - 423.l.423.$$

La valeur de r est, d'après les Tables,

$$r = 501;$$

on en déduit, en n'oubliant pas que, dans l'équation (5), le logarithme est népérien,

$$\log G = 0,85921$$

et, en faisant T = 373,

$$x = 0{,}91653.$$

Le Tableau suivant donne, pour 1^{kg} de vapeur qui se détend de 150° à 40° et de 200° à 100°, la quantité d'eau condensée de 10° en 10°.

Vapeur d'eau.

$$rx = GT - TlT.$$

1° $T_0 = 423$, $\log G = 0{,}8592126$.

T.	r.	x.
423.....	500,788	1,0000
413.....	507,985	0,98195
403.....	515,153	0,96402
393.....	522,294	0,94615
383.....	529,409	0,92833
373.....	536,500	0,91053
363.....	543,569	0,89275
353.....	550,618	0,87495
343.....	557,649	0,85712
333.....	564,663	0,83924
323.....	571	0,8221
313.....	578	0,80410

2° $T_0 = 473$, $\log G = 0{,}853698$.

T.	r.	x.
473.....	464,300	1,0000
463.....	471,670	0,98454
453.....	479,002	0,96917
443.....	486,298	0,95390
433.....	493,559	0,93868
423.....	500,788	0,92350
413.....	507,985	0,90834
403.....	515,153	0,89320
393.....	522,294	0,87803
383.....	529,409	0,86283
373.....	536,500	0,84759

143. La vapeur d'eau saturée, lorsqu'elle se détend en l'absence de son liquide, commence par se condenser; mais ce phénomène, dont nous avons trouvé la loi, ne se continue pas indéfiniment. La quantité d'eau formée, qui d'abord est supposée nulle, peut atteindre un maximum à partir duquel elle décroît.

Pour obtenir ce maximum, reprenons l'équation (5)

$$rx = GT - CTlT,$$

qui donne x en fonction de T, puisque r lui-même est connu par les Tables, en général, par une formule très exacte dans le cas de la vapeur d'eau.

La différentiation de l'équation (5) donne

$$r\frac{dx}{dt} + x\frac{dr}{dt} = G - C - ClT.$$

La condition du maximum est $\frac{dx}{dt} = 0$; on aura donc

$$x\frac{dr}{dt} = G - C - ClT.$$

On en déduit

$$G = x\frac{dr}{dt} + C + ClT$$

et, en substituant dans (5),

$$rx = T\left(x\frac{dr}{dt}\right) + CT,$$

$$(7) \qquad x = \frac{CT}{r - T\frac{dr}{dt}}.$$

Si l'on supposait, au début de l'opération, à la température T une quantité $1 - x$ de vapeur déjà condensée, l'expansion se produirait au premier instant sans condensation et sans formation de vapeur nouvelle.

Dans le cas de la vapeur d'eau, on a

$$r = 800 - 0,705\,T,$$

$$r - T\frac{dr}{dt} = 800.$$

La formule devient, en y remplaçant C, calorique spécifique de l'eau liquide, par l'unité,

$$(8) \qquad x = \frac{T}{800}.$$

Si l'on suppose $T = 423$, on a

$$x = 0,528777.$$

Telle est la quantité de vapeur qui, en présence de 0,4713 d'eau liquide, à la température de 150°, ne se condense pas par la détente.

Supposons, à la température de 150°, $0^{kg},52877$ de vapeur en présence de $0^{kg},4713$ de liquide. Si l'expansion a lieu sans addition ni soustraction de chaleur, la quantité x de vapeur sera

donnée à chaque instant par la formule

$$rx = \mathrm{GT} - \mathrm{T}\,l\,\mathrm{T}.$$

La constante G étant déterminée par les circonstances initiales, qui donnent

$$500 \times 0,52877 = 423\,(\mathrm{G} - l.423),$$

le logarithme est népérien. On a

$$l.423 = 6,0473721,$$

et l'on trouve

$$\mathrm{G} = 6,67460.$$

Si, adoptant cette valeur de G, on suppose $\mathrm{T} = 373$, $r = 536$, on trouvera, pour la quantité de vapeur qui subsiste à la température de 100°,

$$x = \frac{373}{536}(\mathrm{G} - l.373) = \frac{373}{536}(6,67174 - 5,92157),$$

$$x = 0,523240.$$

La quantité de vapeur a donc diminué.

144. Les Tableaux suivants montrent, par des exemples, la grandeur et la marche de la condensation.

Supposons d'abord la température initiale égale à 160° (433) et la proportion de vapeur 0,528507. Elle est choisie de manière à obtenir, pour $\mathrm{T} = 423$, la quantité calculée par la formule (8) dont la valeur est un maximum.

Vapeur d'eau.

$$rx = GT - T\,l_n\,T,$$

$$G = 6,67460, \quad \log G = 0,8244252.$$

T.	r.	x.	T.	r.	x.
433....	494,735	0,528507	397....	520,115	0,527180
432....	495,440	557	396....	520,820	055
431....	496,140	593	395....	521,525	0,526930
430....	496,850	630	394....	522,230	799
429....	497,555	661	393....	522,935	700
428....	498,260	688	392....	523,640	522
427....	498,965	709	391....	524,345	377
426....	499,670	729	390....	525,050	230
425....	500,375	737	389....	525,755	076
424....	501,080	746	388....	526,460	0,525917
423....	501,785	746	387....	527,165	759
422....	502,490	743	386....	527,870	588
421....	503,195	739	385....	528,575	413
420....	503,900	724	384....	529,280	242
419....	504,605	709	383....	529,985	054
418....	505,310	687	382....	530,690	0,524883
417....	506,015	662	381....	531,395	687
416....	506,720	631	380....	532,100	494
415....	507,425	598	379....	532,805	295
414....	508,130	558	378....	533,510	114
413....	508,835	513	377....	534,215	0,523887
412....	509,540	463	376....	534,920	677
411....	510,245	409	375....	535,625	452
410....	510,950	351	374....	536,330	240
409....	511,655	290	373....	537,035	013
408....	512,360	220	363....	544,085	0,520529
407....	513,065	150	353....	551,135	0,517606
406....	513,770	073	343....	558,185	0,514247
405....	514,475	0,527994	333....	565,235	0,510462
404....	515,180	903	323....	572,285	0,506248
403....	515,885	815	313....	579,335	0,501591
402....	516,590	718	303....	586,385	0,496503
401....	517,295	620	293....	593,435	0,490985
400....	518,000	518	283....	600,485	0,485025
399....	518,705	408	273....	607,535	0,478621
398....	519,410	294			

Supposons, en second lieu, de l'eau entièrement liquide portée à la température 200°. On la laisse se réduire en vapeur. Le refroidissement, qui résulte à la fois du travail et de l'évaporation, abaisse la température à zéro avant que le quart du liquide soit vaporisé.

Vapeur d'eau.

$$rx = GT - T\,l_n T,$$

$$G = 6{,}1590953, \qquad \log G = 0{,}7895169.$$

T.	x.	T.	x.
473	0,000000	363	0,176763
463	0,020974	353	0,187602
453	0,040856	343	0,197666
443	0,059696	333	0,206968
433	0,077516	323	0,215597
423	c,094375	313	0,223346
413	0,110283	303	0,230429
403	0,125293	293	0,236799
393	0,139418	283	0,242454
383	0,152685	273	0,247398
373	0,165131		

Supposons maintenant de la vapeur à 200° en présence d'un poids triple de liquide. L'expansion, jusqu'à abaissement de la température à 0°, accroîtra la quantité de vapeur suivant le Tableau :

Vapeur d'eau.

$$rx = GT - T\,l_n T,$$

$$G = 6{,}40450, \qquad \log G = 0{,}8064849.$$

T.	x.	T.	x.
473	0,250000	363	0,340645
463	0,261861	353	0,344929
453	0,272934	343	0,348605
443	0,283244	333	0,351688
433	0,292804	323	0,354251
423	0,301650	313	0,356081
413	0,309797	303	0,357400
403	0,317267	293	0,358135
393	0,324069	283	0,358315
383	0,330219	273	0,357858
373	0,335747		

145. La condensation pendant la détente n'est pas une propriété commune à tous les liquides. Le calorique spécifique de la vapeur d'éther saturée est positif.

Le Tableau suivant donne la quantité d'éther condensée par la *compression* de 1^{kg} de vapeur saturée à la température de 40°, s'échauffant jusqu'à 120° :

Vapeur d'éther.

$$rx = GT - T l_n T.$$

T.	x.	T.	x.
313	1,000000	358	0,668812
318	0,968072	363	0,624712
323	0,934713	368	0,579160
328	0,900700	373	0,531284
333	0,865093	378	0,481468
338	0,828892	383	0,429089
343	0,790759	388	0,374548
348	0,751826	393	0,316911
353	0,710945		

146. La formule (7), déduite de la théorie des maxima, aurait pu se démontrer *a priori*.

Lorsque la vapeur se dilate, elle se refroidit. Il faut, pour qu'elle reste saturée, lui fournir (137) une certaine quantité de chaleur; la condensation d'une portion de la vapeur fournit cette chaleur. Mais ce liquide déjà formé doit se refroidir, et la chaleur qui lui est enlevée peut servir à maintenir la vapeur saturée sans qu'aucune portion de celle-ci se condense. Il suffit, pour qu'il en soit ainsi, que les deux quantités de chaleur qu'il faut donner à la vapeur et enlever au liquide soient égales entre elles.

Soient x le poids de la vapeur, $1 - x$ celui du liquide. Si la température diminue de dt sans formation de vapeur nouvelle et sans condensation, il faudra fournir à la vapeur saturée une quantité de chaleur $-h\,dt$ [h est négatif (137)]. Le liquide devra perdre $C(1 - x)\,dt$. La condition pour qu'il y ait compensation est

$$hx + C(1 - x) = 0,$$

d'où

$$x = \frac{C}{C - h};$$

mais (138)

$$h - C = \frac{dr}{dt} - \frac{r}{T};$$

par conséquent,

$$x = \frac{C}{\frac{r}{T} - \frac{dr}{dt}} = \frac{CT}{r - T\frac{dr}{dt}}.$$

C'est précisément la formule (7).

147. Il est intéressant de chercher comment le même problème devrait être résolu, si l'on admettait, comme Clapeyron, qu'un corps, dans un état donné, contient une quantité déterminée de chaleur. En nommant Q_0 la quantité de chaleur contenue dans 1^{kg} de liquide, à la température T_0, 1^{kg} de vapeur doit, dans cette hypothèse *qui n'est pas acceptable,* contenir une quantité de chaleur

$$Q_0 + C(T_1 - T_0) + r_1, \tag{9}$$

C étant le calorique spécifique du liquide. $C(T_1 - T_0)$ est, en effet, la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever la température de T_0 à T_1, sans produire d'évaporation, et r_1 la quantité de chaleur nécessaire à l'évaporation.

Si la vapeur, une fois formée, se détend et se refroidit par la détente, ou si on la comprime et qu'elle se réchauffe, la quantité de chaleur qu'elle contient devra, d'après les principes de Carnot et de Clapeyron, conserver une valeur constante. Si donc, la température étant devenue T_2, il s'est condensé un poids $1 - x$ de liquide, la vapeur non condensée, en présence de ce liquide, ne peut manquer d'être saturée; on devra égaler l'expression (9) à la quantité de chaleur contenue dans le liquide et la vapeur réunis, c'est-à-dire à

$$Q_0 + C(1 - x)(T_2 - T_0) + r_2 x + Cx(T_2 - T_0). \tag{10}$$

L'égalité des expressions (9) et (10), par la suppression des termes

communs aux deux membres, donne

$$CT_1 + r_1 = r_2 x + CT_2$$

ou

(11) $$r_2 x = r_1 + C(T_1 - T_2).$$

Si l'on considère la détente d'un poids donné de vapeur, r_1 et T_1 restent invariables.

Si T_2 est plus petit que T_1, c'est-à-dire s'il y a eu détente et refroidissement, l'équation (11) est impossible. r_2, en effet, est plus grand que r_1, x ne peut être plus grand que l'unité, $r_2 x$ ne peut donc pas être égal à r_1 augmenté d'un terme positif.

La vapeur, dans ce cas, n'a pu rester saturée, aucune portion n'a pu se condenser.

S'il y a compression, au contraire, et échauffement, r_2 est plus petit que r_1, T_2 plus grand que T_1, et l'équation (11) fera connaître le poids $1 - x$ de la vapeur condensée après la compression qui a élevé la température de T_1 à T_2.

Les principes admis par Carnot et par Clapeyron conduisaient donc à une conclusion opposée à celle de Clausius et de Rankine. La vapeur devait se surchauffer par la dilatation, tout en se refroidissant, et se condenser par la compression.

Regnault avait admis que la détente, par conséquent aussi la compression, laissent la vapeur saturée sans la liquéfier. Il faudrait, pour cela, que l'équation (11) fût satisfaite par la valeur $x = 1$, c'est-à-dire, C étant égal à l'unité, que l'on eût pour la vapeur d'eau

$$r_2 - r_1 = T_1 - T_2.$$

C'est la loi admise par Watt pour représenter la chaleur d'évaporation, et que l'illustre mécanicien énonçait en disant : La quantité de chaleur contenue dans 1^{kg} de vapeur saturée est indépendante de la température.

148. La valeur négative du calorique spécifique de la vapeur saturée ayant attiré l'attention comme une conséquence imprévue de la théorie nouvelle, il n'est pas sans intérêt de chercher quelle

valeur les principes acceptés par Carnot auraient assignée à cette quantité h.

La quantité de chaleur nécessaire pour élever de dt la température d'un corps composé d'un poids x de liquide et d'un poids $1-x$ d'eau est, quelle que soit l'hypothèse adoptée,

$$hx\,dt + C(1-x)\,dt + r\frac{dx}{dt}\,dt.$$

La quantité de chaleur qu'il faut fournir au corps pour que, le volume s'accroissant de dv, la température ne change pas, est

$$r\frac{dx}{dv}\,dv.$$

Ni Clapeyron ni Carnot n'auraient pu calculer autrement la quantité de chaleur dQ nécessaire à une variation infiniment petite de l'état du corps. On a donc, dans toute hypothèse, comme on l'a trouvé (139),

$$(12) \qquad dQ = \left[hx + C(1-x) + r\frac{dx}{dt}\right]dt + r\frac{dx}{dv}\,dv.$$

Mais Q, d'après le principe dont nous voulons chercher les conséquences, est une fonction déterminée de v et de t, qui, eux-mêmes, évidemment, déterminent x. Le second membre de (12), dans cette théorie, doit être intégrable, et l'on doit écrire

$$(h-C)\frac{dx}{dv} + r\frac{d^2x}{dt\,dv} = r\frac{d^2x}{dt\,dv} + \frac{dr}{dt}\frac{dx}{dv};$$

on en déduit

$$h - C = \frac{dr}{dt}.$$

L'expérience donne pour la vapeur d'eau, indépendamment de toute théorie,

$$r = 800 - 0{,}705\,T;$$

on doit avoir, par conséquent,

$$h = C - 0{,}705 = 0{,}295.$$

Le calorique spécifique de la vapeur saturée, dans la théorie de Carnot, serait donc positif.

149. L'expression trouvée (138)

$$h = C + \frac{dr}{dt} - \frac{r}{T}$$

pour le calorique spécifique de la vapeur saturée nous permet de revenir sur la démonstration d'une formule importante, en faisant disparaître une des conditions admises que l'expérience ne vérifie pas.

Nous avons obtenu (72) la pression de la vapeur saturée d'un liquide quelconque en fonction de la température. La formule s'accorde avec l'expérience d'une manière fort remarquable, et, cependant, les démonstrations proposées supposent l'assimilation de la vapeur à un gaz parfait, ce qui, près de l'état de saturation, est fort éloigné de la précision que conserve la formule.

La démonstration donnée (72) repose sur deux suppositions qui, réunies, rendent la formule évidente :

La vapeur est un gaz satisfaisant aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac;

La chaleur d'évaporation est une fonction linéaire de la température.

Cette seconde condition est vérifiée pour l'eau avec une grande exactitude; mais, pour d'autres vapeurs, elle s'écarte beaucoup de la vérité.

Nous pouvons, sans l'admettre, mais en conservant l'assimilation de la vapeur à un gaz, obtenir une formule équivalente à celle de Dupré, car le terme par lequel elles diffèrent est, dans presque tous les cas, négligeable.

Reprenons la formule de Clapeyron

$$AT \frac{dp}{dt}(\sigma - s) = r;$$

adjoignons-y l'équation

$$p\sigma = RT,$$

qui exprime, pour la vapeur saturée, les lois de Mariotte et de Gay-Lussac; nous aurons, en éliminant σ,

$$(13) \qquad AT^2R\frac{\frac{dp}{dt}}{p} - AsT\frac{dp}{dt} = r.$$

Posons

$$\frac{\frac{dp}{dt}}{p} = \varphi(t),$$

et différentions l'équation par rapport à t; nous aurons

$$(14) \qquad 2ATR\varphi(t) + ART^2\frac{d\varphi(t)}{dt} - AsT\frac{d^2p}{dt^2} - As\frac{dp}{dt} = \frac{dr}{dt},$$

et, en retranchant l'une de l'autre les équations (13) et (14), après avoir divisé la première par T,

$$(15) \qquad \frac{dr}{dt} - \frac{r}{T} = ART\varphi(t) + ART^2\frac{d\varphi(t)}{dt} - AsT\frac{d^2p}{dt^2}$$

ou, à cause de (3),

$$(16) \qquad h - C = ART\varphi(t) + ART^2\frac{d\varphi(t)}{dt} - AsT\frac{d^2p}{dt^2}.$$

h est le calorique spécifique de la vapeur saturée et $h\,dt$, par conséquent, la quantité de chaleur nécessaire pour élever de dt la température de la vapeur saturée. Si dp est l'accroissement de pression et dv la variation du volume, on doit avoir, en traitant la vapeur comme un gaz (14) dont k_1 et k'_1 sont les caloriques spécifiques,

$$h\,dt = k_1\,dt + \frac{k'_1 - k_1}{R_1}p\,dv;$$

mais

$$k'_1 - k_1 = AR_1, \qquad \frac{p}{R_1} = \frac{T}{v},$$

par conséquent,

$$h\,dt = k_1\,dt + \frac{AR_1T}{v}dv;$$

dv est la variation du volume de la vapeur qui reste saturée. On a

toujours, puisque la vapeur est un gaz,

$$pv = R_1 T;$$

par conséquent,

$$dv = d\frac{R_1 T}{p} = \frac{R_1 dt}{p} - \frac{R_1 T}{p^2} dp.$$

dp, étant l'accroissement de pression de la vapeur qui reste saturée, peut être remplacé par $\frac{dp}{dt} dt$, $\frac{dp}{dt}$ ayant la même signification que dans les équations (13) et (14).

Nous avons donc

$$h = k_1 + \frac{AR_1^2 T}{pv} - \frac{AR_1 T}{v} \frac{R_1 T}{p^2} \frac{dp}{dt}$$

ou, en ayant égard aux équations $pv = R_1 T$ et $k'_1 - k_1 = AR_1$,

$$h = k'_1 - AR_1 T \varphi(t),$$

et l'équation (16) devient

$$k'_1 - C = 2AR_1 T \varphi(t) + AR_1 T^2 \frac{d\varphi(t)}{dt} - AsT \frac{d^2 p}{dt^2};$$

elle donne, par l'intégration,

$$(k'_1 - C) T = AR_1 T^2 \varphi(t) - AsT \frac{dp}{dt} + Asp + \alpha,$$

α étant une constante.

Divisons les deux membres par T^2, nous aurons

$$\frac{k'_1 - C}{T} = AR_1 \varphi(t) - As \frac{1}{T} \frac{dp}{dt} + As \frac{p}{T^2} + \frac{\alpha}{T^2}.$$

Si l'on remplace $\varphi(t)$ par sa valeur $\frac{\frac{dp}{dt}}{p}$, cette équation est de nouveau intégrable; elle donne

$$(k' - C)\, lT = AR_1\, lp - As \frac{p}{T} + \beta - \frac{\alpha}{T},$$

et l'on en déduit

$$AR_1\, lp = (k' - C)\, lT + \frac{\alpha}{T} + As \frac{p}{T} - \beta.$$

Par conséquent, le logarithme de la pression est représenté par une formule de la forme

$$lp = a + \frac{b}{T} + ClT + As\frac{p}{T}.$$

C'est la formule de Dupré, complétée par le terme $\frac{Asp}{T}$.

On a admis dans les calculs

$$\sigma p = R_1 T;$$

par conséquent,

$$\frac{p}{T} = \frac{R_1}{\sigma},$$

et le terme complémentaire se réduit à

$$\frac{AR_1 s}{\sigma},$$

qu'il faut ajouter au logarithme de la pression. Il est négligeable, à moins que l'on n'approche du point critique pour lequel on a $s = \sigma$; AR_1, pour la vapeur d'eau, est à peu près égal à 0,12.

150. *Emploi de la vapeur surchauffée.* — On a proposé, pour combattre la condensation dans l'intérieur du cylindre, l'emploi de la vapeur surchauffée.

La vapeur, en sortant de la chaudière et avant d'être admise dans le cylindre, est soumise à l'action d'un foyer qui, en l'absence de son liquide, accroît sa température et son volume sans changer sa pression. Cette vapeur surchauffée est introduite dans le cylindre; elle s'y refroidit en travaillant et le quitte quand elle a acquis soit la pression atmosphérique, soit la température du condenseur.

La vapeur surchauffée se comporte d'abord comme un gaz. Mais quand, par suite du refroidissement, elle est devenue de la vapeur saturée, elle se condense en partie, et, à moins que la surchauffe ne soit très grande, on n'évite pas la réduction en liquide d'une portion de la vapeur mise en œuvre.

La vapeur ne recevant pas de chaleur pendant sa détente dans

le cylindre, le travail est égal à la diminution de la fonction U; cette fonction doit donc être calculée au moment de l'entrée et à celui de la sortie.

Le calcul de la fonction U à la sortie exige la détermination préalable du poids de la vapeur liquéfiée pendant la seconde période de la détente, celle qui commence au moment où la vapeur surchauffée, suffisamment refroidie et dilatée, est devenue de la vapeur saturée.

Plus il y aura de vapeur liquéfiée à la fin de l'opération, plus la fonction U aura diminué, puisqu'elle est, pour un liquide, plus petite que pour un poids égal de vapeur. La liquéfaction, cependant, diminue le travail; mais, lorsqu'on parvient à la prévenir, il est représenté par une autre formule.

Cherchons le travail produit par un coup de piston lorsque la vapeur, à son entrée, après être sortie saturée de la chaudière à la température T_0, a été surchauffée à la température T'_0.

Quand la vapeur, dont le poids est toujours supposé égal à 1^{kg}, sort de la chaudière à la température T_0, la fonction U a pour valeur (54)

$$T_0 + r_0 - Ap_0(\sigma_1 - s).$$

On l'échauffe : la température devient T'_0. La vapeur, pendant cette opération, ne diffère pas d'un gaz; l'accroissement de la fonction U est le produit du calorique spécifique à *volume constant* k_1 par l'accroissement de la température. La valeur de U, au moment où le kilogramme de vapeur surchauffée entre dans le cylindre, est donc

$$U_0 = T_0 + r_0 - Ap_0(\sigma_1 - s) + k_1(T'_0 - T_0).$$

A la fin de l'opération, la vapeur est refroidie et la température est T_1; à moins d'une surchauffe énorme, elle est condensée en partie. Soit $1 - y$ la quantité d'eau formée; la valeur finale de U sera (54)

$$U_1 = T_1 + r_1 y - Ap_1 y(\sigma_1 - s).$$

Le travail est proportionnel à la différence $U_0 - U_1$; pour le connaître, il faut calculer y.

Nous aurons recours, pour cela, à l'expression de la fonction S. Pendant le travail de la vapeur dans le cylindre, cette fonction reste invariable, puisque aucune quantité de chaleur n'est communiquée ni enlevée à la vapeur et que, pour mieux dire, nous négligeons l'action des parois.

La fonction S, pour la vapeur saturée sortant de la chaudière à la température T_0, est (71)

$$l T_0 + \frac{r_0}{T_0}.$$

Pendant la surchauffe, la vapeur est un gaz; si k_1 et k'_1 sont les deux caloriques spécifiques, l'accroissement de S a pour expression (69), dans le passage de la température T_0 à la température T'_0, à pression constante,

$$l T_0'^{k'_1} p_0^{k_1 - k'_1} - l T_0^{k'_1} p_0^{k'_1 - k'} = l \left(\frac{T'_0}{T_0}\right)^{k'_1}.$$

La valeur initiale de S, pour la vapeur surchauffée qui entre dans le cylindre, est donc

$$l T_0 + \frac{r_0}{T_0} + k'_1 \, l \frac{T'_0}{T_0}.$$

A la fin de l'opération, S n'a pas changé de valeur. Mais en nommant y le poids de la vapeur réduite en liquide, on aura (71)

$$S = l T_1 + \frac{r_1 y}{T_1},$$

et l'équation

$$l T_1 + \frac{r_1 y}{T_1} = l T_0 + \frac{r_0}{T_0} + k'_1 \, l \frac{T'_0}{T_0}$$

fera connaître la valeur de y.

y étant connu, on déterminera les valeurs de U à l'entrée et à la sortie de la vapeur : la différence des deux expressions est la mesure du travail.

Supposons la vapeur sortant de la chaudière à 150°, $T_0 = 423$. On la surchauffe à 250°, $T'_0 = 523$; elle travaille dans le cylindre et sort quand, la température étant 100°, $T_1 = 373$; la pression

est égale à celle de l'atmosphère. Déterminons d'abord, pour 1^{kg} de vapeur pénétrant dans le cylindre, le poids y de la vapeur qui subsiste à la sortie et, par conséquent, le poids $1-y$ de la vapeur condensée.

L'équation

$$l\mathrm{T}_1 + \frac{r_1 y}{\mathrm{T}_1} = l\mathrm{T}_0 + \frac{r_0}{\mathrm{T}_0} + k'_1\, l\frac{\mathrm{T}'_0}{\mathrm{T}},$$

dans laquelle les logarithmes sont népériens, ne contient pas d'autre inconnue que y. Nous prendrons

$$k'_1 = 0,48, \qquad r_1 = 536, \qquad r_0 = 500.$$

On trouve

$$y = 0,98137;$$

le poids $1-y$ de l'eau condensée est

$$0,01863,$$

un peu plus de 18^{gr}.

La valeur de U à l'entrée est

$$\mathrm{U}_0 = \mathrm{T}_0 + r_0 - \mathrm{A}p_0(\sigma_0 - s) + k_1(\mathrm{T}'_0 - \mathrm{T}_0);$$

à la sortie,

$$\mathrm{U}_1 = \mathrm{T}_1 + r_1 y - \mathrm{A}p_1 y(\sigma_1 - s).$$

Supposant

$$k_1 = 0,35,$$

remplaçant y par la valeur trouvée, et prenant

$$\mathrm{T}_0 = 423,$$
$$r_0 = 500,$$
$$\mathrm{A}p_1\sigma_0 = 44,$$
$$\mathrm{T}'_0 = 523,$$

on aura

$$\mathrm{U}_0 = 934.$$

On trouve également, en prenant dans les Tables,

$$\mathrm{A}p_1\sigma_1 = 536,$$
$$\mathrm{U}_1 = 859, \qquad \mathrm{U}_0 - \mathrm{U}_1 = 75.$$

Le travail produit par le passage de 1^{kg} de vapeur est donc

$$426 \times 75 = 31950.$$

La chaleur dépensée se compose de 650^{cal} pour transformer en vapeur, à 150°, 1^{kg} d'eau liquide à zéro et 35^{cal} dépensées pour la surchauffe : en tout 685^{cal}. Le rendement est

$$\frac{75}{685} = 0,109.$$

151. *Emploi de la chemise de Watt.* — La surchauffe a de graves inconvénients. Pour combattre la condensation, les constructeurs préfèrent l'emploi de la chemise de Watt. Cette chemise consiste dans une enveloppe donnée au cylindre dans laquelle circule de la vapeur chaude dont l'effet utile consiste à prévenir la condensation. Si l'entretien de la chemise ne coûtait rien, l'avantage serait incontestable. Le cylindre, grâce à son action, contient le même poids de vapeur non condensée pendant tout le temps où il n'est en communication ni avec la chaudière ni avec le condenseur. Si le travail se fait entre deux températures données, il est plus grand que s'il y avait eu condensation. La diminution de la fonction U est moindre cependant; mais, comme on communique de la chaleur, cette diminution ne représente plus le travail.

La chemise accroît donc le travail : cela ne suffit pas pour la juger. Il faut évaluer la dépense, non en argent, le calcul n'est pas du domaine de la Science, mais en calories.

Nous devons résoudre trois problèmes :

Quel est le travail d'un coup de piston quand il n'y a pas de chemise?

Quel est le travail quand on a installé la chemise?

Quelle est la quantité de chaleur communiquée par la chemise à la vapeur du cylindre et, par conséquent, par la chaudière à la chemise?

Ces problèmes sont faciles.

Supposons, comme toujours, le poids de la vapeur égal à 1^{kg}.

Elle entre dans le cylindre à la température T_0; elle en sort à la température T_1. Lorsque aucune chemise ne réchauffe le cylindre et qu'on néglige tout échange de chaleur, inévitable pourtant entre elle et le cylindre, le travail est mesuré par la diminution de la fonction U. Cette fonction, à l'entrée de la vapeur dans le cylindre, a pour valeur (54)

$$U_0 = T_0 + r_0 - Ap_0(\sigma_0 - s)$$

et, à la sortie, lorsqu'une portion $1 - x$ de vapeur est condensée, on a

$$U_1 = T_1 + r_1 x - Ap_1 x(\sigma_1 - s).$$

Le travail, dans ce premier cas, est mesuré par

$$U - U_1 = T_0 - T_1 + r_0 - r_1 x - Ap_0(\sigma_0 - s) + Ap_1 x(\sigma_1 - s),$$

r_0 et r_1 étant les chaleurs d'évaporation aux températures T_0 et T_1; σ_0 et σ_1 les volumes de 1^{kg} de vapeur saturée à ces mêmes températures; s le volume de 1^{kg} d'eau liquide, qu'il est permis de négliger par rapport à σ_0 et à σ_1.

Le premier problème est résolu.

Pour résoudre le second problème et calculer le travail produit par 1^{kg} de vapeur lorsque la chaleur fournie par la chemise empêche la condensation, nous ne pouvons pas adopter la même marche. La vapeur, en effet, reçoit, pendant sa détente, une quantité inconnue de chaleur, et la variation de la fonction U n'est plus proportionnelle au travail.

Le travail de la vapeur, toujours représenté par l'intégrale $\int p\,dv$, est équivalent à une quantité de chaleur $A\int p\,dv$, A étant l'équivalent thermique de l'unité de travail.

L'intégrale $\int p\,dv$ doit être prise depuis la température initiale T_0 jusqu'à la température finale T_1; p et v sont des fonctions de T que les Tables font connaître, puisque, par l'effet de la chemise, le cylindre contient toujours 1^{kg} de vapeur saturée.

On a, en intégrant par parties,

$$A\int p\,dv = Apv - \int Av\,dp,$$

et, p étant une fonction de t, on peut écrire

$$A\int v\,dp = A\int v\frac{dp}{dt}\,dt = \int A(v-s)\frac{dp}{dt}\,dt + \int As\frac{dp}{dt}\,dt,$$

s désignant le volume de 1^{kg} de liquide.

Mais on a (80), v représentant ici le volume de 1^{kg} de vapeur,

$$A(v-s)\frac{dp}{dt} = \frac{r}{T}$$

et, par conséquent,

$$A\int p\,dv = Apv - \int\frac{r}{T}\,dt - Asp.$$

Entre les limites T_0 et T_1 de T, on aura

$$A\int_{T_0}^{T_1} p\,dv = A(p_1v_1 - p_0v_0) - \int_{T_0}^{T_1}\frac{r}{T}\,dt - As(p_1 - p_0).$$

Telle est l'expression du travail produit par 1^{kg} de vapeur passant de la température T_0 à la température T_1, en présence d'une chemise qui ralentit le refroidissement de manière à laisser la vapeur toujours saturée sans qu'aucune portion se condense.

r, pour la vapeur d'eau, est (55) une fonction linéaire de T, et l'intégrale $\int\frac{r}{T}\,dt$ se calculera sans difficulté.

Résolvons le troisième problème : Quelle est la quantité de chaleur cédée par la chemise à la vapeur dont elle empêche la condensation?

La vapeur, dans l'intérieur du cylindre, reste saturée. C'est l'hypothèse. Quand la température varie de dt, on doit lui communiquer une quantité de chaleur $h\,dt$, h étant le calorique spécifique de la vapeur saturée dont (137) la valeur est négative.

On a trouvé (138)

$$h = C + \frac{dr}{dt} - \frac{r}{T};$$

C, dans le cas de la vapeur d'eau, peut être remplacé par l'unité.

La quantité totale de chaleur fournie par la chemise est

$$\int_{T_0}^{T_1} h\,dt = (T_1 - T_0) + (r_1 - r_0) - \int_{T_0}^{T_1} \frac{r}{T}\,dt.$$

Tout, dans cette expression, peut être considéré comme connu.

On aurait pu se dispenser de résoudre le troisième problème, et la formule trouvée est une vérification des précédentes.

Le travail de la vapeur, lorsque la chemise fonctionne, n'est plus égal, en effet, à la diminution de la fonction U; il est, en vertu du principe général, représenté par la diminution de cette fonction, augmentée de la quantité de chaleur communiquée à la vapeur pendant l'opération.

Le travail ayant été calculé, la chaleur fournie à la vapeur, c'est-à-dire dépensée par la chemise, peut s'obtenir en retranchant de l'équivalent de ce travail la diminution de la fonction U dont les valeurs, au commencement et à la fin de l'opération, sont données par des formules connues.

La vérification est facile :

Le travail d'un coup de piston est équivalent à

$$A(p_1 v_1 - p_0 v_0) - A\,s(p_1 - p_0) - \int_{T_0}^{T_1} \frac{r}{T}\,dt;$$

la quantité de chaleur communiquée par la chemise est

$$T_1 - T_0 + r_1 - r_0 - \int_{T_1}^{T_0} \frac{r}{T}\,dt;$$

la somme est

$$T_1 - T_0 + (r_1 - r_0) + A p_1(v_1 - s) - A p_0(v_0 - s),$$

égale, comme cela doit être, à la différence des valeurs de U à la fin et au commencement de l'opération.

Supposons que 1^{kg} de vapeur saturée pénètre dans le cylindre à la température de 150° et en sorte à la température 40° du condenseur.

Lorsqu'il n'y a pas de chemise, le poids de la vapeur non condensée dans l'intérieur du cylindre (142), à la fin de l'opération, est 0,80410. Les valeurs de U à l'entrée et à la sortie du cylindre, données (54) par la formule

$$U = T + xr - Ap(\sigma - s)x,$$

sont, en conséquence,

$$U_0 = 423 + 500 - 44 = 879,$$
$$U_1 = 313 + 0,8041 \times 564 - 0,8081 \times 36 = 738,$$
$$U_0 - U_1 = 141.$$

Le travail équivaut à 141^{cal}.

Lorsque la chemise fonctionne, la quantité de chaleur équivalente au travail est

$$Ap_1v_1 - Ap_0v_0 - \int_{T_0}^{T_1} \frac{r}{T}\,dt - As(p_1 - p_0)$$

On a, d'après les Tables,

$$Ap_1v_1 = 34,$$
$$Ap_0v_0 = 44;$$

le terme $As(p_1 - p_0)$ est négligeable.

On a

$$\frac{r}{T} = \frac{800}{T} - 0,708,$$

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{r}{T}\,dt = 800\,l(T_1 - l\,T_0) - 0,708(T_1 - T_0).$$

En prenant

$$T_1 = 313,$$
$$T_0 = 423,$$

on a

$$l\,423 = 6,0473721,$$
$$l\,313 = 5,7462031$$

et

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{r}{T}\,dt = -240,93 + 66,72 = -174,21.$$

La chemise, dans les conditions supposées, élèverait donc de 141^{cal} à 174^{cal} l'équivalent du travail qui correspond à 1^{kg} de vapeur.

152. Nous avons supposé, dans les calculs précédents, la vapeur dans l'intérieur du cylindre complètement soustraite aux actions calorifiques extérieures. Il ne peut en être ainsi. La vapeur qui se refroidit dans l'intérieur d'une masse métallique ne peut manquer d'emprunter de la chaleur aux parois. La vapeur chaude arrivant de la chaudière trouve le cylindre refroidi par le coup de piston précédent. Ce n'est pas le travail seul qui la condense, et l'influence dont nous n'avons pas tenu compte est souvent la plus grande des deux. Le calcul en serait difficile. Le résultat dépend de la rapidité de la marche, de l'épaisseur du métal, de la capacité calorifique et des conductibilités. Il nous suffit de signaler cette cause de déception pour ceux qui voudraient, en présence d'une machine, appliquer les conséquences de la théorie abstraite.

Si la condensation causée par le travail de la vapeur diminue le rendement, celle qui résulte de la chaleur enlevée aux parois est plus préjudiciable encore : la condensation spontanée dégage de la chaleur qui réchauffe la vapeur restante; celle que produisent les parois froides cause une perte sans compensation.

CHAPITRE XI.

CYCLE DE LA VAPEUR ET DIAGRAMMES DES MACHINES.

153. Un corps quelconque peut parcourir un cycle de Carnot. Cas où ce corps est de la vapeur qui, en présence d'une quantité suffisante de liquide, reste constamment saturée. — 154. Calcul direct du travail produit par le cycle. — 155. Quel serait le travail, si la chaleur était considérée comme une substance? — 156. Différence entre le cycle et le diagramme. — 157. On peut rendre les phénomènes identiques sur trois des côtés, non sur le quatrième. — 158. Le travail d'un cycle, lorsque les conditions énoncées sont remplies, est proportionnel à la quantité de vapeur admise. — 159. L'espace nommé *nuisible* est sans influence sur le rendement. — 160. Le problème qui se présente dans les machines réelles est plus compliqué que celui qu'on a étudié.

153. L'étude directe des phénomènes, chaque fois qu'elle est possible, apporte aux principes une confirmation nouvelle.

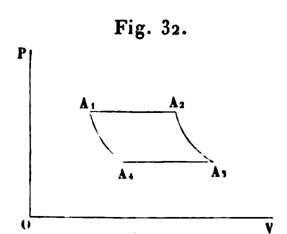
Nous prendrons pour exemple la vapeur saturée accomplissant, en présence d'une quantité variable de liquide, les transformations définies dans les réflexions sur la puissance motrice du feu, dont l'ensemble se nomme *cycle de Carnot*. La présence du liquide est indispensable; car, pendant ces dilatations, ces compressions et ces changements de température, la vapeur ne peut rester toujours saturée et toujours sèche.

Soit $A_1 A_2 A_3 A_4$ (*fig.* 32) le quadrilatère dont les points ont pour coordonnées les valeurs successives du volume et de la pression.

$A_1 A_2$ est une ligne isotherme, parallèle à l'axe des volumes, puisque la vapeur saturée à température constante est aussi à pression constante. Pour que le maintien de la saturation soit

compatible avec l'accroissement du volume, le poids total étant nvariable, il faut qu'une portion de la substance mise en œuvre

Fig. 32.



soit à l'état liquide et puisse s'évaporer quand le volume augmente.

Nous supposerons que A_2 soit, comme A_1, le point indicateur d'un mélange de vapeur et de liquide. Soient x_1 la quantité de vapeur qui correspond au point A_1 ; x_2, plus grand que x_1, celle qui correspond au point A_2. Le poids total étant toujours égal à 1^{kg}, la température, en A_2 comme en A_1, est T_0.

La ligne A_2A_3 est adiabatique. La vapeur se dilate et travaille sans qu'on lui communique de chaleur; elle se refroidit. On a, en A_3, un poids x_3 de vapeur et un poids $1 - x_3$ d'eau liquide à la température T_1. x_3 peut, suivant les cas, être plus grand ou plus petit que x_2; car la vapeur, suivant la proportion du liquide, peut se condenser en partie (143) ou recevoir un accroissement de poids.

Le côté A_3A_4 est isotherme. La vapeur saturée étant, pendant cette troisième période, réduite à un volume moindre, sans pouvoir s'échauffer, se condense en partie. Le mélange qui correspond au point A_4 contient x_4 de vapeur et $1 - x_4$ de liquide. x_4 est plus petit que x_3.

Le point A_4, d'ailleurs, doit être choisi de telle sorte qu'en comprimant la vapeur sans lui soustraire de chaleur, lorsque la température, en s'accroissant, sera devenue T_0, le poids de la vapeur ait repris la valeur initiale x_1 et que le point indicateur, par conséquent, se retrouve en A_1. $A_1A_2A_3A_4$ est le cycle défini (28) par Sadi Carnot.

La quantité de chaleur donnée ou reçue est nulle, par définition, sur les côtés adiabatiques A_2A_3 et A_4A_1. Il faut la calculer sur les côtés isothermes A_1A_2 et A_3A_4.

La quantité de chaleur versée pendant le trajet A_1A_2 du point indicateur a servi à réduire, par évaporation, le poids $1 - x_1$ du liquide en A_1 à la valeur $1 - x_2$ qu'il prend en A_2.

Si r_0 désigne la chaleur d'évaporation à la température T_0, cette quantité a pour expression

$$r_0(x_2 - x_1);$$

car r_0 désigne la quantité de chaleur nécessaire pour l'évaporation de 1^{kg} de liquide à la température T_0, y compris la chaleur équivalente au travail produit pendant l'évaporation.

L'assertion, cependant, pourrait laisser des doutes. Pendant que le poids $x_2 - x_1$ du liquide s'évapore, une certaine quantité de vapeur, formée dès le début de l'opération, travaille et se dilate sans changer de température; cette circonstance pourrait influer et influe en effet sur la chaleur dépensée. Un calcul est donc nécessaire. Le résultat obtenu sans en tenir compte se trouve exact par une sorte de compensation.

La valeur de la fonction U au point A_1, que nous nommerons U_1, a pour expression (54)

$$U_1 = C + r_0 x_1 - Ap_0(\sigma_0 - s)x_1,$$

p_0 étant la pression de la vapeur à la température T_0 et σ_0 le volume de 1^{kg} de vapeur.

La fonction U en A_2 est

$$U_2 = C + r_0 x_2 - Ap_0(\sigma_0 - s)x_2.$$

L'accroissement de U dans le trajet A_1A_2 est donc

$$(1) \qquad U_2 - U_1 = r_0(x_2 - x_1) - Ap_0(\sigma_0 - s)(x_2 - x_1).$$

L'accroissement de la fonction U est (51) l'excès de la chaleur fournie au corps sur l'équivalent du travail produit. Or ce travail a pour mesure le produit de la pression p_0, qui reste constante,

par l'accroissement du volume égal à

$$(\sigma_0 - s)(x_2 - x_1),$$

s étant le volume de 1^{kg} de liquide. On a donc, d'après le principe de Mayer, en nommant Q la quantité de chaleur cherchée,

$$(2) \qquad U_2 - U_1 = Q - Ap_0(\sigma_0 - s)(x_2 - x_1).$$

La comparaison des équations (1) et (2) donne

$$Q = r_0(x_2 - x_1).$$

On peut s'expliquer, sans calcul, pourquoi le travail de la vapeur formée dès le début de l'opération est sans influence sur le résultat. Ce travail, il est vrai, doit retrouver son équivalent dans une portion de la chaleur fournie; mais la présence de cette vapeur, en accroissant le volume offert à celle qui vient s'y mêler, diminue la pression qu'il faut attribuer à celle-là, si on la considère à part, et, par conséquent, la part du travail effectué par elle. Si l'on compare deux opérations dans l'une desquelles il existe de la vapeur au début, tandis que dans l'autre tout est liquide, l'accroissement de volume étant le même ainsi que la quantité de vapeur formée, on aura, dans les deux cas, évaporé la même quantité de liquide et produit la même quantité de travail.

La quantité de chaleur versée par la vapeur sur la source de température T, pendant le trajet A_3A_4, se calculera de la même manière; elle est

$$r_1(x_4 - x_3),$$

r_1 étant la chaleur d'évaporation qui correspond à la température T_1.

Le rapport de la quantité totale de chaleur communiquée pendant le parcours du cycle à celle qui est fournie pendant le parcours A_1A_2 est donc

$$\frac{r_0(x_2 - x_1) - r_1(x_4 - x_3)}{r_0(x_2 - x_1)}.$$

Nous pouvons, de cette expression, faire disparaître r_0 et r_1. Remarquons, pour cela, que, le côté A_2A_3 étant adiabatique, en

nommant G une constante et x le poids de la vapeur, on a (139), pendant tout le parcours de ce côté,

$$rx = GT - T\,lT;$$

par conséquent, en appliquant l'équation aux deux extrémités,

$$r_0 x_2 = GT_0 - T_0\,lT_0,$$
$$r_1 x_3 = GT_1 - T_1\,lT_1.$$

On aura de même, pour le côté A_3A_4, G' représentant une autre constante,

$$r_1 x_4 = G'T_1 - T_1\,lT_1,$$
$$r_0 x_1 = G'T_0 - T_0\,lT_0;$$

on en conclura

$$r_0(x_2 - x_1) = (G - G')\,T_0,$$
$$r_1(x_4 - x_3) = (G - G')\,T_1;$$

par conséquent,

$$\frac{r_0(x_2 - x_1) - r_1(x_4 - x_3)}{r_0(x_2 - x_1)} = \frac{T_0 - T_1}{T_0}.$$

C'est précisément le rapport assigné (62) par le théorème de Clausius.

154. Le rapport du travail produit à la quantité de chaleur versée pendant le parcours du premier côté isotherme a été déduit de la quantité totale de chaleur versée, proportionnelle, on le sait, pour un cycle quelconque, au travail accompli pendant le parcours.

Le calcul direct du travail nous donnera une vérification de plus.

Le travail a pour expression l'intégrale

$$\int p\,dv,$$

qu'il faut calculer pour le contour entier du cycle. On a

$$\int p\,dv = vp - \int v\,dp.$$

La portion de l'intégrale qui correspond au terme vp est nulle, puisque, le cycle étant fermé, les valeurs de la pression p et du volume v sont égales aux deux limites de l'intégration.

La pression étant fonction de la température, puisque la vapeur reste saturée, on peut écrire

$$\int v\,dp = \int v\frac{dp}{dt}\,dt.$$

Le volume v d'un poids x de vapeur réuni à un poids $1-x$ d'eau est égal à

$$(1-x)s + x\sigma = s + x(\sigma - s).$$

Mais

$$A(\sigma - s)\frac{dp}{dt} = \frac{r}{T},$$

et l'on a, par conséquent,

$$A\int v\,dp = \int \frac{rx\,dt}{T} + A\int s\,dt.$$

s est une constante et $\int s\,dt$ est nul, puisque, le cycle étant fermé, l'accroissement total de température est égal à zéro. On a donc

$$A\int v\,dp = \int \frac{rx}{T}\,dt.$$

L'intégrale est nulle sur les deux côtés isothermes, puisque l'on a $dt = 0$. Quant aux deux côtés adiabatiques, $\frac{rx}{T}$ sera donné sur chacun d'eux (139) par les équations

$$rx = GT - T\,lT,$$
$$rx = G'T - T\,lT,$$

G et G′ étant deux constantes inégales, puisque les lignes adiabatiques sont différentes.

Si l'on associe les valeurs x' et x'' de x, qui correspondent à une même valeur de T, les valeurs de dt étant égales et de signes contraires, puisque, sur l'un des côtés, la température passe de T_0 à T_1 et, sur l'autre, de T_1 à T_0, on aura

$$r(x' - x'') = (G' - G)\,T,$$
$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{r}{T}(x' - x'')\,dt = (G' - G)(T_1 - T_0).$$

Telle est la quantité de chaleur équivalente au travail produit par le cycle. Elle s'accorde avec le calcul précédent.

155. La détermination du travail produit par la vapeur dans un cycle de Carnot résulte de principes incontestés. L'invariabilité de la quantité de chaleur pour un état donné du corps, admise par Clapeyron il y a un demi-siècle, n'a plus de partisans aujourd'hui. Il n'est pas sans intérêt, cependant, de chercher ce que les principes acceptés alors par tous les physiciens auraient assigné, en 1834, comme travail d'un cycle parcouru par la vapeur saturée.

Il faut, bien entendu, refaire, en y introduisant cette hypothèse, le second des calculs précédents. La première méthode, celle qui repose sur le calcul de la quantité totale de chaleur dépensée dans le cycle, d'après les principes de Carnot et de Clapeyron, donnerait zéro pour résultat. Le cycle étant fermé, la vapeur, suivant eux, doit recevoir, en le parcourant, autant de chaleur précisément qu'elle en abandonne.

Les données étant les mêmes que dans le cas précédent, nous trouverons encore pour expression de la chaleur équivalente au travail

$$\int \frac{rx}{T}\, dt,$$

sans qu'il y ait rien à changer au raisonnement. Le théorème de Clapeyron, exprimé par l'équation

$$A(\sigma - s)\frac{dp}{dt}T = r,$$

est applicable dans les deux cas.

Mais, d'après les principes de Carnot et de Clapeyron, la vapeur se détendant ou étant comprimée sans addition ni soustraction de chaleur, on doit avoir (148), pour l'un des côtés adiabatiques,

$$rx = G - CT$$

et, pour l'autre,

$$rx = G' - CT.$$

On en conclura, en réunissant, comme dans le cas précédent, les éléments $\frac{rx'}{T}$ et $\frac{rx''}{T}$ des deux intégrales relatives aux côtés A_2A_3 et A_4A_1, qui conviennent aux mêmes valeurs de T et de r et à des

valeurs égales et de signes contraires de dt,

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{r}{T}(x'-x'')\,dt = \int_{T_0}^{T_1} (G-G')\frac{dt}{T} = (G-G')\,l\frac{T_1}{T_0}.$$

La quantité de chaleur dépensée dans le parcours A_1A_2 est, comme on l'a vu (153),

$$r_0(x_2-x_1);$$

les équations des lignes adiabatiques appliquées aux points A_1 et A_2 donnent

$$r_0x_1 = G - CT_0,$$

$$r_0x_2 = G' - CT_0;$$

on en déduit

$$r_0(x_2-x_1) = G'-G.$$

Le rendement, rapport du travail produit à l'équivalent de la chaleur dépensée, serait, si l'on adopte les principes de Clapeyron,

$$\frac{(G'-G)\,l\frac{T_0}{T_1}}{G'-G} = l\frac{T_0}{T_1},$$

qui s'accorde avec le résultat trouvé (39).

156. *Comparaison d'un cycle avec un diagramme.* — Lorsque, pendant la marche d'une machine, on enregistre les valeurs successives du volume et de la pression, le *diagramme* obtenu est très loin de pouvoir être assimilé au cycle que nous venons d'étudier.

Un poids constant de vapeur, condensé ou non en partie, reste en action pendant le parcours du cycle. La vapeur mise en œuvre change, au contraire, pendant le tracé d'un même diagramme. On peut résumer comme il suit les phases du travail accompli dans une machine sur l'une des faces du piston. Les mêmes phénomènes se reproduisent sur l'autre face et les effets s'ajoutent.

1° La vapeur, à la température et sous la pression de la chaudière, est introduite sous le piston; elle travaille à pleine pression tant que la communication avec la chaudière est ouverte.

2° Le tiroir ferme la communication avec la chaudière : la vapeur, enfermée dans le cylindre, travaille jusqu'au moment où elle a acquis la température T_1 du condenseur, mis alors en communication avec elle.

3° Le piston commence sa marche rétrograde : la pression reste constante tant que la communication est maintenue avec le condenseur.

4° On ferme la communication avec le condenseur, sans rétablir celle avec la chaudière : la température s'élève, devient égale à celle de la chaudière; la vapeur quelquefois est en partie refoulée dans la chaudière jusqu'au moment où, le mouvement changeant de sens, les phénomènes recommencent dans le même ordre.

157. Les quatre périodes sont analogues, non identiques, à celles du cycle de Carnot. L'admission de la vapeur *pendant* la première période, la sortie *pendant* la troisième, ne permettent pas d'appliquer à l'un des problèmes les résultats obtenus pour l'autre.

Considérons, pour les comparer, un cycle de Carnot et le diagramme d'une machine à vapeur, en supposant les mêmes températures extrêmes.

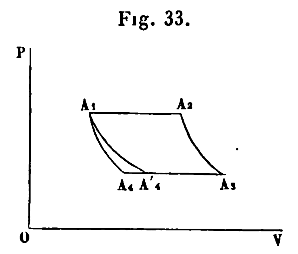
Dans la première période, pour le diagramme comme pour le cycle, la pression est constante aussi bien que la température. La quantité de vapeur mise en action s'accroît, dans le cas du cycle par l'évaporation du liquide associé à la vapeur, dans le cas du diagramme par la communication avec la chaudière. Cette différence importe peu : dans les deux cas, le même volume est occupé par la même quantité de vapeur saturée, à la même température. Le liquide, dans le cas du cycle de Carnot, n'intervient que pour produire de la vapeur : il joue le rôle de la chaudière. Les premières phases des deux opérations sont identiques pour le mécanicien. Pendant la seconde phase, la communication avec la chaudière est fermée; la vapeur se détend dans un cas comme dans l'autre sans recevoir ni perdre de chaleur. L'identité persiste, pourvu que, dans le cycle de Carnot, on ait eu soin de régler

la marche de telle sorte que, à la fin de la première période, il ne reste pas d'eau dans le cylindre, et qu'il n'y en ait pas non plus, dans le cas du diagramme, quand la vapeur de la chaudière cesse d'être admise.

Dans la troisième période, la température reste constante aussi bien pour le cycle que pour le diagramme. Le volume diminue; le poids de la vapeur, toujours saturée, doit diminuer suivant la même loi dans les deux cas : pour le diagramme, par la communication avec le condenseur; pour le cycle, par la réduction en eau qui reste dans le cylindre. Le diagramme et le cycle peuvent donc, dans leurs trois premiers côtés, représenter les mêmes actions. L'assimilation ne peut se prolonger. Le poids de l'eau contenue dans le cylindre, pendant la quatrième période, n'est pas le même, en effet; et, puisqu'à la fin de la période les quantités de vapeur doivent être les mêmes, elles ne doivent pas l'être au début.

La compression de la vapeur étant un phénomène réversible, on peut comparer les côtés $A_1 A_4$ et $A_1 A'_4$ (*fig.* 33) du cycle et

Fig. 33.



du diagramme, en considérant A_1 comme leur point initial commun. On a alors, dans le cas du diagramme, un certain volume de vapeur sèche qui se détend et se liquéfie en partie. Dans le cas du cycle, la vapeur, dont le volume est le même aussi bien que la température, est, dès le début, mêlée d'eau; elle se liquéfiera moins, peut-être même ne se liquéfiera pas, et, à la fin, occupera, par conséquent, un volume plus grand. La surface du diagramme est donc plus grande que celle du cycle correspondant.

Pour évaluer le travail représenté par l'aire $A_1A_2A_3A'_4$, décomposons l'aire en éléments parallèles à l'axe des volumes. Elle a pour expression

$$\int dp(v - v'),$$

v et v' étant les volumes qui, sur les deux lignes A_2A_3 et A'_4A_1, correspondent à une même température et, par conséquent, à une même pression.

La vapeur s'introduit pendant tout le parcours représenté par A_1A_2. Soit X_1 le poids de la quantité qui répond au point A_1, et à laquelle n'est mêlée aucune quantité d'eau liquide. Nous supposerons que, au moment où le volume correspond au point A_2, 1^{kg} de vapeur se trouve dans le cylindre, toujours sans mélange de liquide. Si x désigne la quantité de vapeur non liquéfiée en un point de la courbe adiabatique A_2A_3, et x' celle qui correspond à un point de A'_4A_1, on aura

$$v = x(\sigma - s) + s,$$
$$v' = x'(\sigma - s) + sX_0;$$

car, pendant que le point indicateur parcourt sur le diagramme le côté A'_4A_1, la vapeur et le liquide réunis ont pour poids total X_0, poids primitif de la vapeur introduite en A_1, qui doit, *par hypothèse*, se retrouver en même quantité, à la même température et sans mélange de liquide, à la fin de la quatrième phase.

On aura donc, v et v' correspondant à une même valeur de T, par conséquent de σ,

$$v - v' = (x - x')(\sigma - s) + s(1 - X_0),$$
$$(v - v')\frac{dp}{dt} = (x - x')\frac{dp}{dt}(\sigma - s) + s(1 - X_0)\frac{dp}{dt}$$

ou, en ayant égard à la formule $AT\frac{dp}{dt}(\sigma - s) = r$,

$$(v - v')\frac{dp}{dt} = \frac{rx}{AT} - \frac{rx'}{AT} + s(1 - X_0)\frac{dp}{dt}.$$

Mais les lignes A_2A_3, A'_4A_1 étant adiabatiques (la seconde pour

un poids X_0 de substance), on a

$$\frac{rx}{T} = G - lT,$$

$$\frac{rx'}{T} = (G' - lT)X_0$$

et, en appliquant ces équations aux points A_1 et A_2,

$$\frac{r_0}{T_0} = G - lT_0,$$

$$\frac{r_0 X_0}{T_0} = (G' - lT_0)X_0.$$

On en conclut

$$G = G';$$

par conséquent,

$$\frac{r(x - x')}{T} = (G - lT)(1 - X_0)$$

et

$$(v - v')\frac{dp}{dt} = \frac{G - lT}{A}(1 - X_0) + s\frac{dp}{dt}(1 - X_0).$$

L'intégrale

$$\int_{T_0}^{T_1}(v - v')\frac{dp}{dt}\,dt$$

est, par conséquent, proportionnelle à $(1 - X_0)$; car la valeur de G, égale à $\frac{r_0}{T_0} + lT_0$, est une fonction déterminée de T_0.

L'aire d'un diagramme, en admettant les conditions introduites, qui sont celles d'une bonne construction, est donc proportionnelle à la quantité de vapeur admise pendant le trajet $A_1 A_2$ et, par conséquent, à la longueur de ce côté.

158. M. Marcel Deprez a énoncé le premier le théorème qui précède. La démonstration peut être aisément séparée des formules qui nous y ont conduit; elle est la conséquence très facile d'une vérité pour ainsi dire évidente, indépendamment des lois de la détente et de la pression :

Lorsque de la vapeur sèche saturée se détend en produisant du travail, la loi des condensations en fonction de la tempéra-

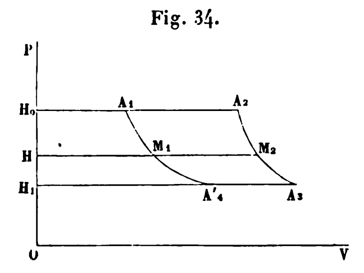
ture et, par conséquent, de la pression est indépendante du poids de cette vapeur.

Si 1^{kg} et $0^{kg},1$, saturés l'un et l'autre et à la même température initiale, se détendent en même temps et acquièrent la même température finale, les volumes, étant, comme il est évident, dans le rapport de 10 à 1, conserveront la même proportion pendant la détente et, pour une même température, le poids de l'eau condensée sera dix fois plus grand, chaque dixième de kilogramme se comportant comme s'il était seul.

On rendrait cette vérité moins claire en la déduisant des formules. Il suffit, pour qu'elle y soit contenue, que le poids de la vapeur considérée figure comme facteur; peu importe la fonction de la température, du volume et de la pression par lesquels il est multiplié.

Le principe étant admis, considérons un diagramme $A_1 A_2 A_3 A'$ (*fig.* 34).

Fig. 34.



La vapeur étant supposée saturée et sèche en A_1 aussi bien qu'en A_2, si l'on considère, sur les deux courbes $A_1 A'_4$, $A_2 A_3$, deux points M_1 et M_2 qui correspondent à une même pression, par conséquent à une même température, le rapport des volumes représentés par les abscisses $M_2 H$ et $M_1 H$ sera indépendant de la pression considérée.

Une différence existe, il est vrai, entre cette proposition et le théorème dont on la déduit. Dans le parcours du diagramme, le point indicateur décrit les côtés $A_2 A_3$ et $A'_4 A_1$ dans des sens différents. Dans un des cas, la vapeur se détend; elle est comprimée dans l'autre. Il importe peu, puisque le phénomène est réversible.

Les deux abscisses HM_2 et HM_1, qui correspondent à une même ordonnée et, par conséquent, leur différence M_1M_2 sont donc proportionnelles à H_0A_1, H_0A_2 et à A_1A_2; dans l'intégrale qui représente l'aire du diagramme, et qui est évidemment

$$\int dp(M_1M_2),$$

tous les éléments sont donc proportionnels à A_1A_2, et, par conséquent, l'aire du diagramme est proportionnelle à cette ligne, qui représente la course du piston.

159. M. Deprez a déduit de la remarque précédente une conséquence en apparence paradoxale, en réalité très judicieuse :

Le rendement d'une machine à vapeur *bien construite* n'est pas influencé par l'existence et par la grandeur de l'espace, nommé *nuisible,* que laisse le piston au-dessous de lui, quand il est au bas de sa course. Les constructeurs cependant s'efforcent, avec raison, de diminuer cet espace nuisible.

La contradiction n'est qu'apparente.

L'existence de l'espace nuisible, sa grandeur, même exagérée, ne diminuent pas, si la machine est bien construite, le travail obtenu par kilogramme de vapeur et, par conséquent aussi, par kilogramme de charbon brûlé. Elles diminuent seulement le travail par coup de piston. Une machine dans laquelle on a réduit l'espace nuisible travaille plus, toutes choses égales d'ailleurs, mais fait payer son travail aussi cher.

Le constructeur prévenu, au moment où il établit le projet de sa machine, peut, avec ou sans espace nuisible, obtenir un même nombre de chevaux avec la même dépense de charbon. Si, la machine étant construite, un perfectionnement du mécanisme des tiroirs vient à diminuer l'espace nuisible, on verra la même machine produire plus de travail, mais, en même temps, brûler plus de charbon.

Si la machine est une locomotive et que chaque coup de piston corresponde à un tour de roue, la suppression de l'espace nuisible accroîtra le travail par tour de roue, et, comme le nombre des

tours de roue est proportionnel à celui des kilomètres parcourus, on obtiendra de la machine modifiée une vitesse plus grande, sans changer la température de la chaudière, mais non sans accroître la consommation du charbon.

Si l'on soumet les deux machines à une même épreuve, en leur imposant une même traction et une même vitesse, cette expérience, décisive en apparence, ne prouvera rien. Les deux machines, également parfaites peut-être, n'ont plus la même puissance de travail. Si la machine dont l'espace nuisible a été supprimé travaille dans les conditions favorables pour elle, l'autre, pour la suivre, devra forcer son allure.

On obtiendrait le même résultat si, possédant deux machines, l'une de 10^{chx}, l'autre de 9^{chx}, consommant l'une et l'autre 1^{kg} de charbon par heure et par force de cheval, on les soumettait, pour les comparer, à un travail commun de 10^{chx}. La seconde, sans s'y refuser, ne pourrait l'accomplir qu'en employant de la vapeur plus chaude; elle sortirait des conditions pour lesquelles elle est construite, et l'expérimentateur conclurait à tort, à la suite d'expériences exactement faites, que la petite machine brûle, par cheval, plus de charbon que la grande.

On obtiendrait sans doute un résultat contraire si, pendant la compression, on demandait aux deux machines un même travail de 9^{chx}.

C'est à l'occasion d'expériences de ce genre que M. Marcel Deprez a démontré son théorème. L'ingénieux inventeur avait proposé, pour le tiroir des locomotives, une modification qui, entre autres avantages, avait celui de réduire l'espace nuisible. Son système, admis à l'essai, fut éprouvé pendant plus d'une année. La machine transformée parcourut, en faisant le service régulier sur le chemin de fer du Nord, plus de $100\,000^{km}$. On tint un compte exact du charbon brûlé, de la vitesse obtenue et de la grandeur des trains conduits par elle. En comparant aux résultats obtenus par une machine toute semblable, mais non modifiée, à laquelle on demandait le même travail, la Commission d'examen constata, sur le charbon, une économie supérieure à 10 pour 100.

L'avantage du système ne semblait pas douteux. M. Deprez y regarda de plus près et montra, comme nous l'avons expliqué, la nature et la portée de l'avantage obtenu.

160. Tous les calculs proposés dans ce Chapitre devraient, dans l'application aux machines, recevoir de nombreuses corrections. Le diagramme n'a pas, en réalité, la forme simple que nous avons supposée. La vapeur, dans le cylindre, pendant la communication avec la chaudière, n'a ni pression ni température constante. La communication est étroite; le tiroir, comme on dit, *étrangle la vapeur,* ce qui signifie que l'équilibre de pression n'a pas le temps de s'établir. L'équilibre de température est moins assuré encore; les parois du cylindre interviennent et altèrent profondément les courbes que nous nommons *adiabatiques* et dont les propriétés ont été étudiées dans l'hypothèse irréalisable d'une compression ou d'une détente accomplie sans communication calorifique avec l'extérieur. Les choses se passent très différemment, et la quantité de vapeur réduite en liquide est, pour cette cause, très différente de celle que nous avons calculée.

Poncelet, dans son *Traité de Mécanique industrielle,* prescrit, pour calculer le travail d'un coup de piston, de traiter la vapeur, quand elle se dilate sans communication avec l'extérieur, comme un gaz soumis à la loi de Mariotte. L'erreur commise est grande et évidente. Elle ne paraît pas cependant l'être beaucoup plus que celle qui résulte des théories dans lesquelles, à des principes beaucoup plus exacts, sont associées des hypothèses aussi éloignées de la vérité que l'imperméabilité complète des parois du cylindre à la chaleur.

CHAPITRE XII.

LES CYCLES NON RÉVERSIBLES.

161. Je serai très bref sur les cycles irréversibles; les démonstrations et les énoncés mêmes de leurs propriétés me paraissent jusqu'ici manquer de rigueur et de précision.

Nous avons considéré trois éléments caractéristiques de l'état d'une substance : le volume, la pression et la température, unis par une relation nécessaire, variable d'un corps à l'autre. Deux de ces éléments sont arbitraires entre certaines limites. Le volume ne peut, dans aucun cas, diminuer indéfiniment et ne peut pas toujours augmenter sans limites. Quand un corps est décomposé par la chaleur, le phénomène, en général, n'est pas réversible. Le carbonate de chaux ou l'eau, décomposés en vase clos, sont régénérés par le refroidissement; mais la houille, une fois détruite, ne se reproduit pas. La distillation, pour elle, est un phénomène irréversible.

L'application des théorèmes dont la démonstration suppose la réversibilité exige donc certaines conditions.

La réversibilité n'est pas la seule. Il faut que, pendant la durée

du phénomène étudié, il existe pour le corps un volume déterminé, ce qui ne peut manquer, mais aussi *une* température et *une* pression. Les théorèmes, si cette dernière condition n'est pas remplie, ne sont ni vrais ni faux : ils n'ont pas de sens.

Quand tous les points du corps que l'on étudie n'ont pas conservé, pendant la transformation, des températures égales pour tous, que deviennent le rapport $\frac{dQ}{T}$ de la quantité de chaleur fournie au corps, à la température T, et l'intégrale de ce rapport?

Faut-il décomposer le corps en éléments infiniment petits et réunir les intégrales relatives à chacun d'eux? La démonstration des théorèmes n'y autorise pas.

Lorsque le corps, en changeant de volume, n'exerce pas sur les corps environnants une action égale à celle qu'il pourrait vaincre; lorsque, en le comprimant, on exerce sur lui une action supérieure à la résistance dont il est capable, les molécules, dans le cas d'un gaz particulièrement, prennent des vitesses finies, inégales en grandeur, différentes en direction, et, pendant la durée de cette perturbation, le mot *pression,* appliqué au corps, cesse d'avoir un sens défini.

162. Je m'étendrai moins encore sur un théorème dont on a fait de nombreuses applications. Les démonstrations proposées jusqu'ici ne rendent pour moi le théorème ni certain ni vraisemblable.

L'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$, qui est nulle pour un cycle fermé réversible, a pour tout autre une valeur négative. L'auteur d'un excellent Livre sur la Théorie mécanique de la chaleur, M. de Saint-Robert, sans exprimer une opinion contraire à la théorie devenue presque classique, s'est borné à transcrire la page consacrée par Verdet à la démonstration sur laquelle il semble par là décliner toute responsabilité personnelle.

163. Lorsqu'un corps subit une série de transformations, nous avions défini deux fonctions U et S, dont l'accroissement est dé-

terminé par l'état initial et par l'état final, sans qu'il soit nécessaire de connaître les valeurs intermédiaires.

Lorsque le changement n'est pas réversible, les accroissements de la fonction S perdent toute signification, la fonction n'est plus définie.

Cette fonction, nommée *entropie,* dont le rôle est si important, est définie par sa différentielle. On a

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

L'entropie, pour chaque corps, par sa définition même, contient donc une constante arbitraire. Dans les applications, on introduit, non la fonction elle-même, mais son accroissement, et la constante ne joue aucun rôle. Mais si l'on considère des changements irréversibles, l'expression $\frac{dQ}{T}$ n'est plus intégrable, et tout lien disparaît entre les valeurs de S, après et avant le changement.

Un cas doit être excepté : c'est celui où, pour passer de l'état initial à l'état final, il existerait un changement réversible; lors même qu'on ne l'aurait pas suivi, il correspondrait à ce changement un accroissement déterminé de S, et c'est celui-là qu'on devrait prendre pour définition.

Si, par exemple, un gaz enfermé dans un ballon est mis en communication avec un ballon vide, dans lequel il se précipite sans résistance, il y a, une expérience célèbre le démontre, dilatation sans diminution de température. La différentielle $\frac{dQ}{T}$ est nulle pendant l'opération, et cependant la fonction S a augmenté; elle doit être définie comme étant celle qui convient au poids considéré du gaz, à la même température et sous un volume plus grand.

Cet artifice n'est pas toujours applicable. Supposons, dans des vases différents, 1^{kg} d'hydrogène et 8^{kg} d'oxygène; on les réunit dans un même récipient, on fait passer une étincelle; ils se combinent. Quel est le lien entre l'entropie de l'eau formée et celles des deux gaz composants? Je n'en aperçois aucun, car aucune

opération réversible ne peut transformer l'oxygène et l'hydrogène en eau. Il ne faut pas croire que l'eau soit un corps d'un genre exceptionnel pour lequel il n'y a pas d'entropie. Tel n'est pas le sens de la remarque. Le mot *entropie,* pour l'eau, est défini comme pour tout autre corps, mais la valeur contient une constante arbitraire, et c'est cette constante que rien ne rattache aux deux constantes relatives aux corps composants.

On a cherché à comparer les changements irréversibles d'un corps aux changements réversibles pour lesquels la pression et le volume prendraient la même série de valeurs, le point indicateur décrivant la même courbe dans tous les cas.

Mais quand un changement est irréversible, le mot *pression,* pendant la transformation, ne présente souvent aucun sens.

Quelle est la pression d'un gaz pendant qu'il se précipite tumultueusement dans le vide? Elle n'est la même ni en chaque point, ni pour un même point dans tous les sens, et la comparaison supposée est impossible.

164. En m'abstenant de traiter les questions auxquelles on a mêlé la considération de cycles irréversibles, je donnerai deux résultats obtenus en cherchant à préciser cette étude restée pour moi trop difficile et trop vague.

Il est intéressant de chercher quelle influence exerce sur l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ la décomposition d'un corps en éléments dont la température n'est pas uniforme.

Considérons un corps solide homogène et désignons par la lettre V la température, variable avec le temps, du point dont les coordonnées sont x, y, z. V, fonction de quatre variables, le temps t et les coordonnées x, y, z, satisfait à l'équation de Fourier

$$\frac{dV}{dt} = G\left(\frac{d^2V}{dx^2} + \frac{d^2V}{dy^2} + \frac{d^2V}{dz^2}\right),$$

G étant un coefficient constant proportionnel à la conductibilité du corps.

Des échanges de chaleur s'accomplissent entre les molécules contiguës, dont la température n'est pas égale, et l'accroissement de la température en un point, $\frac{dv}{dt}dt$, est la résultante de ces échanges.

La quantité de chaleur dQ reçue par la molécule dont la masse est $D\,dx\,dy\,dz$, D représentant la densité, est proportionnelle à $\frac{dV}{dt}$, et l'on peut écrire

$$dQ = H\frac{dV}{dt}\,dt\,dx\,dy\,dz,$$

H étant une constante proportionnelle à la densité et au calorique spécifique.

L'élément de l'intégrale que nous voulons évaluer doit être représenté par $\frac{dQ}{V}$, puisque la température est désignée par V et que, le zéro restant arbitraire, il est permis de considérer V comme la température absolue. L'accroissement de l'intégrale, pendant un temps infiniment petit dt, sera donc

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} d\int\frac{dQ}{V} &= H\,dt\int\!\!\int\!\!\int\frac{dV}{dt}\,\frac{dx\,dy\,dz}{V}\\ &= GH\,dt\int\!\!\int\!\!\int\left(\frac{d^2V}{dx^2}+\frac{d^2V}{dy^2}+\frac{d^2V}{dz^2}\right)\frac{dx\,dy\,dz}{V}.\end{aligned}\right.$$

L'intégrale triple peut se transformer par l'intégration par parties. On a, en effet, en désignant par un trait placé en dessus la valeur d'une fonction à la surface qui limite le corps,

$$\int\frac{1}{V}\frac{d^2V}{dx^2}\,dx = \left[\overline{\frac{1}{V}\frac{dV}{dx}}\right]+\int\frac{1}{V^2}\left(\frac{dV}{dx}\right)^2dx.$$

Une transformation semblable effectuée sur les deux autres termes, dont l'un sera intégré par rapport à y et l'autre par rapport à x, donnera

$$\begin{aligned}\int\frac{dQ}{V} = \int\!\!\int\left[\overline{\frac{1}{V}\frac{dV}{dx}}\right]dy\,dz+\int\!\!\int\left[\overline{\frac{1}{V}\frac{dV}{dy}}\right]\frac{dy}{dz}+\int\!\!\int\left[\overline{\frac{1}{V}\frac{dV}{dz}}\right]dx\,dy\\ +\int\!\!\int\!\!\int\frac{1}{V^2}\left[\left(\frac{dV}{dx}\right)^2+\left(\frac{dV}{dy}\right)^2+\left(\frac{dV}{dz}\right)^2\right]dx\,dy\,dz.\end{aligned}$$

Si l'on nomme $d\sigma$ l'élément de la surface qui limite le corps, on a, en désignant par N la direction de la normale et par (NX), (NY), (NZ) les angles qu'elle forme avec les axes,

$$dy\,dz = d\sigma \cos(\mathrm{NX}),$$
$$dz\,dx = d\sigma \cos(\mathrm{NY}),$$
$$dx\,dy = d\sigma \cos(\mathrm{NZ}),$$

et la formule (1) devient

$$\frac{d}{dt}\int\frac{dQ}{V} = \mathrm{GH}\int\int\frac{d\sigma}{V}\left[\frac{dV}{dx}\cos(\mathrm{NX}) + \frac{dV}{dy}\cos(\mathrm{NY}) + \frac{dV}{dz}\cos(\mathrm{NZ})\right]$$
$$+\int\int\int\frac{1}{V^2}\left[\left(\frac{dV}{dx}\right)^2 + \left(\frac{dV}{dy}\right)^2 + \left(\frac{dV}{dz}\right)^2\right] dx\,dy\,dz.$$

En désignant par $\frac{dV}{dn}dx$ l'accroissement de la température V, pour un déplacement infiniment petit dn dans le sens de la normale, on a identiquement, c'est-à-dire quelle que soit la fonction V,

$$\frac{dV}{dn} = \frac{dV}{dx}\cos(\mathrm{NX}) + \frac{dV}{dy}\cos(\mathrm{NY}) + \frac{dV}{dz}\cos(\mathrm{NZ})$$

et, par conséquent,

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{d}{dt}\int\frac{dQ}{V} = \int\int \mathrm{GH}\frac{d\sigma}{V}\frac{dV}{dn} \\ &\qquad + \int\int\int\frac{\mathrm{GH}}{V^2}\left[\left(\frac{dV}{dx}\right)^2 + \left(\frac{dV}{dy}\right)^2 + \left(\frac{dV}{dz}\right)^2\right] dx\,dy\,dz. \end{aligned}\right.$$

$\frac{dV}{dn}d\sigma$ représente le *flux de chaleur* qui traverse l'élément de la surface du corps, et l'intégrale double $\int\int \mathrm{GH}\frac{d\sigma}{V}\frac{dV}{dn}$ représente la valeur que l'on devrait assigner à $\frac{d}{dt}\int\frac{dQ}{V}$, si, dans l'évaluation de l'accroissement de l'intégrale $\int\frac{dQ}{T}$, on tenait compte seulement de la chaleur introduite dans le corps par les communications avec l'extérieur. Cette intégrale sera trop petite, puisque la valeur ainsi évaluée forme seulement le premier terme, et que le second, représenté par l'intégrale d'une somme de carrés, est nécessairement positif.

165. Si l'on suppose un corps solide dans l'intérieur duquel l'équilibre de température ne soit pas établi, et qu'on l'entoure d'une enveloppe imperméable à la chaleur, ne permettant avec l'extérieur aucun échange calorifique, les échanges de chaleur qui se produiront entre les diverses parties de ce corps, et dont la conséquence finale sera nécessairement le rétablissement de l'équilibre calorifique, accroîtront nécessairement l'intégrale dont Clausius a montré l'importance et qu'il a nommée *entropie*.

Si l'on considère l'entropie de ce corps, hétérogène au point de vue thermique puisque les températures de ses points sont inégales, comme la somme des entropies de ses éléments infiniment petits, la formule (2) démontre le théorème énoncé. Le second membre exprime, en effet, la dérivée par rapport au temps de l'entropie ainsi définie. Le premier terme du second membre, représenté par une intégrale double, est, dans l'hypothèse admise, égal à zéro, car le flux de chaleur $\frac{dV}{dn}$ qui traverse la surface du corps a été supposé nul. La dérivée de l'entropie est représentée, par conséquent, par une intégrale essentiellement positive.

Le théorème précédent confirme, par un exemple, la proposition générale énoncée par Clausius : l'entropie de l'univers tend vers un maximum.

166. Nous pouvons, par une voie très différente, vérifier dans un second cas, également fort étendu, cette proposition qui, acceptée d'une manière absolue, semblerait, comme nous le disions, ne présenter aucun sens précis.

Considérons deux poids m et m' d'un même gaz : l'un occupe le volume v_1 à la pression p_1 et à la température absolue T_1 ; le second, le volume v_2 à la pression p_2 et à la température T_2.

On mélange ces deux gaz pour les transformer en un poids $m_1 + m_2$ d'un gaz de volume $v_1 + v_2$, dont la température sera

$$T = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2},$$

et la pression p

(3) $$p = \frac{R(m_1 T_1 + m_2 T_2)}{v_1 + v_2} = \frac{p_1 v_1 + p_2 v_2}{v_1 + v_2},$$

définie par l'équation

$$(m_1 + m_2)\,TR = p(v_1 + v_2).$$

En désignant par p, v et T la pression, le volume, la température de l'unité de poids d'un gaz, l'entropie (52) a pour expression

$$l\,p^k v^{k'} = l\,R^k T^k v^{(k'-k)}.$$

Si l'on applique cette formule aux deux portions du gaz mélangé, dont les poids sont m_1 et m_2, et au gaz de poids $m_1 + m_2$ résultant du mélange, les entropies seront :

Pour le gaz dont le poids est m_1,

(4) $$m_1\,l\,R^k T_1^k \left(\frac{v_1}{m_1}\right)^{k'-k};$$

Pour le gaz dont le poids est m_2,

(5) $$m_2\,l\,R^k T_2^k \left(\frac{v_2}{m_2}\right)^{k'-k};$$

Pour le mélange dont le poids est $m_1 + m_2$,

(6) $$(m_1 + m_2)\,l\,R^k T^k \left(\frac{v}{m_1 + m_2}\right)^{k'-k}.$$

Pour comparer l'entropie (6) à la somme des deux autres, il suffit de faire passer les facteurs m_1, m_2, $(m_1 + m_2)$ sous le signe l (ils deviennent alors des exposants), et d'étudier le rapport de l'expression placée sous le signe l, dans l'entropie totale, au produit de celles qui figurent dans les deux autres. On obtient ainsi le rapport

$$\left(\frac{T_1^{m_1} T_2^{m_2}}{T^{m_1+m_2}}\right)^k \left[\frac{v_1^{m_1} v_2^{m_2}}{\left(\dfrac{v}{m_1 + m_2}\right)^{m_1+m_2}}\right]^{k'-k}.$$

Mais on a

$$T = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2},$$

$$v = v_1 + v_2.$$

En se rappelant que la moyenne géométrique d'un nombre quelconque de quantités est plus petite que la moyenne arithmétique et remplaçant m_1 et m_2 par deux fractions de même dénominateur, on en conclut que les deux facteurs élevés à la puissance k et à la puissance $k' - k$ sont l'un et l'autre plus petits que l'unité. La différence entre l'entropie du mélange et la somme des entropies des gaz mélangés est donc le logarithme d'un nombre plus petit que l'unité et, par conséquent, négative.

Les deux exemples précédents sont dignes d'intérêt, mais ils n'autorisent pas à regarder le théorème général comme démontré.

Il faudrait commencer par préciser l'énoncé, et, dans beaucoup de cas, cela paraît fort difficile.

CHAPITRE XIII.

TRAVAIL DE L'ÉLECTRICITÉ.

167. Qu'est-ce qu'un courant électrique? Nul ne le sait et bien peu croient le savoir. L'assimilation à un fleuve d'électricité ayant pour source un des pôles de la pile et se perdant dans l'autre est une image que rien ne justifie.

Les courants s'attirent et se repoussent, agissent sur les aimants, détruisent les combinaisons chimiques, échauffent les fils qui les transmettent : tous ces effets, à l'exception du dernier, sont proportionnels à l'*intensité* du courant.

Les physiciens, au début des études voltaïques, définissaient un courant par son intensité.

Ampère, dans son Livre immortel, n'introduit pas d'autres données; il suppose constante l'intensité des courants mis en présence, sans se demander si les phénomènes qu'il étudie n'en provoquent pas le changement.

On a longtemps, par un oubli semblable, assimilé la vapeur à un gaz de température donnée. Le refroidissement, cependant, est la conséquence nécessaire du travail : la théorie le prévoit, l'expérience le constate ; les calculs qui n'en tiennent pas compte sont insuffisants et trompeurs.

Une même cause, le travail, refroidit la vapeur et affaiblit les courants. Si la vapeur, en se détendant, conservait, sans dépense de chaleur, une température invariable, sa puissance devenue infinie permettrait le mouvement perpétuel.

Si un courant, pendant qu'on le fait agir, conservait la même intensité sans exiger l'accroissement du travail qui le produit, une même machine servirait de moteur à des milliers d'ateliers successivement traversés par le courant qu'elle fait naître. On aurait en lui, comme dans la vapeur toujours chaude, une puissance infinie.

L'affaiblissement du courant est nécessaire; il faut en chercher les lois : elles ne dépendent pas de l'intensité seule; deux courants de même intensité, soumis aux mêmes épreuves, ne s'affaiblissent pas de la même manière et ne sont capables ni du même travail ni des mêmes effets.

Supposons deux fils identiques en apparence, introduits dans un même atelier : ils sont le siège de courants égaux; une même aiguille aimantée approchée de chacun des fils éprouve la même attraction; un même voltamètre, traversé par les deux courants, recueille, dans le même temps, le même volume d'hydrogène. Cette identité apparente peut cacher de grandes différences. Si l'on demande aux deux fils un même travail, il se pourra que l'un l'accomplisse sans effort et pendant un temps illimité, tandis qu'on verra l'autre s'affaiblir et s'éteindre sans commencer l'épreuve.

L'étude du travail électrique révèle la cause de ces différences. Puisque le travail qu'on lui demande affaiblit le courant, deux courants, pour être équivalents et de même énergie, doivent non seulement exercer les mêmes forces dans les mêmes circonstances, mais s'affaiblir suivant la même loi.

168. Un élément autre que l'intensité joue un rôle important. Cet élément est la tension, que souvent, aujourd'hui, on nomme le *potentiel*.

L'égalité des tensions sur la surface d'un conducteur chargé d'électricité statique est la condition de l'équilibre. Cette égalité s'établit, non graduellement et par échanges successifs, comme celle des températures, mais instantanément dès qu'elle est rendue possible.

Dans le fil conducteur d'un courant voltaïque, la tension varie d'un point à l'autre. La loi d'équilibre n'est pas pour cela en défaut. La différence des tensions disparaîtrait à l'instant si le fil était abandonné à lui-même.

Il faut, pour entretenir un courant, une action incessante. Qu'elle tire son origine d'une pile ou d'une machine, la différence de tension que cette action impose disparaît à chaque instant, en vertu de la loi d'équilibre, et renaît sous l'influence qui persiste. C'est à cette condition qu'elle est continue.

La différence de tension *maintenue* entre deux points d'un fil est la cause d'un courant : on la nomme *force électromotrice*.

L'intensité du courant ne dépend pas seulement de la force électromotrice : elle varie avec la résistance du fil et peut, pour une même force électromotrice, prendre toutes les valeurs possibles.

On a comparé un courant à un fleuve. La tension et l'intensité représentent assez exactement, l'un le niveau du fleuve, l'autre le débit.

Sans différence de niveau, l'eau est stagnante; elle forme, au lieu de fleuve, un bassin, un étang ou un lac.

Sans différence de tension, l'électricité est statique; elle produit, au lieu de courant, un conducteur électrisé.

La différence de niveau détermine une pente.

La différence de tension détermine une force électromotrice.

Le débit d'un fleuve, pour une différence donnée de niveau entre deux points, dépend de la distance de ces points, de la profondeur et de la largeur du lit et de la résistance opposée par le frottement.

L'intensité d'un courant, pour une différence donnée de tension, dépend de la longueur, de la section et de la résistance spécifique du fil qui les réunit.

Le débit d'un fleuve est le même en ses différents points tant qu'il ne reçoit pas d'affluents et ne se sépare pas en plusieurs branches.

L'intensité d'un courant est la même sur toute sa longueur tant que le fil conducteur est unique.

169. Si l'on nomme E la force électromotrice qui produit un courant, R la résistance du fil, I l'intensité (I est proportionnel à E et en raison inverse de R), les unités nommées le *volt* pour la tension, l'*ohm* pour la résistance, l'*ampère* pour l'intensité, sont tellement choisies que l'on a

$$I = \frac{E}{R}.$$

La force électromotrice E est la différence des tensions extrêmes.

On voit comment deux courants de même intensité peuvent, dans les mêmes circonstances, jouer des rôles très différents. Les valeurs de E et de R peuvent être diminuées ou augmentées dans le même rapport : l'intensité ne changera pas, mais la stabilité sera bien différente. Toute action exercée par un courant fait naître une force électromotrice inverse qui se retranche de celle qui produit le courant.

Si les intensités égales de deux courants sont représentées par

les formules

$$I = \frac{E_1}{R_1},$$

$$I = \frac{E_2}{R_2},$$

un même phénomène étant produit par l'action de ces courants, la force électromotrice subira une même diminution λ, les intensités, devenues inégales, auront pour expressions

$$\frac{E_1 - \lambda}{R_1},$$

$$\frac{E_2 - \lambda}{R_2}.$$

Si, par exemple, E_2 et R_2 sont mille fois plus grands que E_1 et R_1, si λ est égal à la moitié de E_1, le premier courant s'affaiblira de moitié, et le second, sous la même influence, aura perdu $\frac{1}{2000}$ de son intensité.

Un résultat analogue se produit si l'on accroît la résistance. En intercalant dans les deux conducteurs un même fil de résistance ρ, les deux intensités deviendront

$$\frac{E_1}{R_1 + \rho},$$

$$\frac{E_2}{R_2 + \rho}.$$

Si ρ, par exemple, est égal à $9R_1$, le premier courant, par l'addition faite au conducteur, perdra les $\frac{9}{10}$ de son intensité; le second perdra à peine $\frac{1}{100}$ de la sienne. Deux fils de platine très fins, identiques l'un à l'autre, étant introduits dans ces courants de même intensité se trouveront dans des conditions très différentes.

Il peut arriver que l'un des fils devienne lumineux, tandis que le second courant, affaibli par l'autre fil, conserve à peine l'intensité suffisante pour l'échauffer de quelques degrés.

170. L'étude des courants confirme les idées de Mayer. La force dépensée est la mesure de la puissance produite. Il faut,

pour le constater, évaluer la dépense faite pour entretenir un courant et le travail dont il est capable.

Pour produire un courant ou pour contribuer à le produire, un appareil, pile ou machine, doit faire naître sans cesse une force électromotrice. A la production d'une même force électromotrice ne correspond pas un travail déterminé. Deux machines produisant la même force électromotrice, il peut se faire que l'une consomme une force de cent chevaux et que l'autre puisse marcher avec un seul cheval. Le travail nécessaire, proportionnel à la force électromotrice, l'est aussi à l'intensité du courant.

Nous devons expliquer ce beau théorème.

171. Considérons une pile; la force électromotrice produite par chaque élément est déterminée et la force totale est proportionnelle au nombre des éléments. La pile étant montée, on peut mesurer la force électromotrice une fois pour toutes et la considérer comme constante. L'intensité du courant reste inconnue ou, pour mieux dire, arbitraire.

La formule

$$I = \frac{E}{R}$$

représente (169) cette intensité. Lorsque la pile agit seule pour produire le courant, la résistance désignée par R peut, suivant la longueur, la section et la nature du fil, prendre telle valeur qu'on voudra. Le fil étant choisi, l'intensité peut dépendre encore d'influences autres que celles de la pile. On peut faire traverser au fil une seconde pile dont la force électromotrice s'ajoutera à celle de la première ou s'en retranchera, faire mouvoir dans le voisinage du courant un aimant ou un courant déjà existant, chauffer la soudure des deux métaux différents dont se compose le fil. Il faudra, dans la formule, remplacer la force électromotrice E par la somme algébrique de toutes celles qui réunissent leur action. La valeur de I changera. La force électromotrice de la pile restera la même; le travail variera proportionnellement à I.

Tout en voyant dans le théorème une vérité d'expérience, on

doit expliquer cette influence de l'intensité, qui peut étonner à première vue.

La variation de l'intensité ne change ni la pile ni son mode d'action, comment change-t-elle le travail? Le cas est analogue à celui d'une force agissant sur un corps en mouvement. L'intensité de la force étant donnée, le travail qu'elle produit pendant une seconde est proportionnel à la vitesse du corps, et cela quelle que soit l'influence, petite ou grande, de la force sur le mouvement qui s'accomplit.

Le travail dépensé par une pile est de nature chimique. On brûle du zinc, par exemple, dans chaque élément de la pile, et la quantité de zinc brûlé est exactement l'équivalent de celles de l'eau décomposée et de l'hydrogène mis en liberté. Or l'action chimique d'un courant, aussi bien dans l'intérieur de la pile que dans tout autre conducteur qu'il traverse, est proportionnelle à son intensité.

L'équivalent du travail dépensé est donc proportionnel à l'intensité. Il l'est aussi à la force électromotrice, et les unités sont tellement choisies, qu'on peut le représenter par le produit EI.

172. Considérons, en second lieu, le courant produit par une machine. La machine mise en mouvement par un moteur, turbine ou machine à vapeur, produit une force électromotrice sur un fil conducteur qui tourne dans le voisinage d'un aimant. La force électromotrice étant désignée par E et l'intensité du courant par I, le travail dépensé par le moteur, en supposant, bien entendu, que rien ne se perde, est mesuré par le produit EI.

On doit se demander, comme dans le cas précédent, quel est le rôle de l'intensité I. La machine restant la même, tournant avec la même vitesse, produira la même force électromotrice E; mais le travail est proportionnel à l'intensité du couple qui le produit et ce couple, dans le cas actuel, doit vaincre l'action du courant sur l'aimant; il est donc proportionnel à l'intensité du courant: c'est pour cela que cette intensité entre comme facteur dans l'expression du travail, sans exercer d'influence sur la force électromotrice.

173. Nous pouvons expliquer un résultat paradoxal, en apparence, que présente l'emploi d'une machine quand on veut l'appliquer à l'accroissement d'un courant déjà existant.

Un courant d'intensité I est produit par une pile ou par une machine, peu importe; la force électromotrice est E_1. On dispose d'une machine qui, mise en action par un moteur de puissance donnée, produit sur un autre fil une force électromotrice E_2, et l'on veut employer cette machine pour accroître l'intensité I, en réunissant à E_1 la force électromotrice qu'elle produit. La force électromotrice nouvelle sera très différente de $E_1 + E_2$.

Si l'on nomme G le travail disponible pour la machine auxiliaire, ce travail sera mesuré par le produit de la force électromotrice X qu'elle produira par l'intensité $I + \alpha$ du courant, α étant l'accroissement obtenu. L'équation

$$G = X(I + \alpha)$$

montre que, si I est très grand, G étant donné, X sera très petit et, dans tous les cas, très différent de E_2.

La machine auxiliaire agissant sur un courant de plus grande intensité devra, pour tourner, surmonter une plus grande résistance; un même travail lui imprimera donc une vitesse moindre, et la force électromotrice est proportionnelle à la vitesse.

Si, pour accroître l'intensité d'un courant, on dispose d'une pile dont la force électromotrice vienne s'ajouter à celle qui produit le courant, il semble que le résultat soit différent. La force électromotrice de la pile peut, en effet, s'ajouter tout entière à celle qui agissait déjà, mais à la condition de dépenser un travail proportionnel à l'intensité obtenue et de brûler plus de zinc, par exemple, que pendant son travail primitif.

174. Le travail dépensé dans la production d'un courant doit égaler l'énergie du courant. Si l'on admet comme conséquence du principe de Mayer que l'énergie, c'est-à-dire la quantité de travail dont le courant est capable, est indépendante de la forme sous laquelle on l'emploie, on l'évaluera aisément en

mesurant l'échauffement du fil quand aucun autre effet n'est produit.

Cette quantité de chaleur, d'après les expériences de Joule, est égale au produit de la résistance par le carré de l'intensité.

En désignant la résistance par R et l'intensité par I, RI^2 représente l'énergie produite ; le travail dépensé (170) est EI. L'égalité

$$RI^2 = EI$$

équivaut à l'équation

$$I = \frac{E}{R}.$$

Le théorème de Joule confirme donc le principe de Mayer.

Le travail G produit par une pile et l'énergie du courant, qui lui est égale, peuvent être représentés par les trois formules

$$G = RI^2 = EI = \frac{E^2}{R}.$$

On peut, suivant celle de ces expressions que l'on adopte, énoncer les théorèmes suivants :

L'énergie d'un courant est proportionnelle au carré de l'intensité ;

L'énergie d'un courant est proportionnelle à l'intensité ;

L'énergie d'un courant est indépendante de l'intensité.

Ces trois propositions ne sont pas plus contradictoires que les suivantes :

La surface d'un triangle est proportionnelle au carré de la base ;

La surface d'un triangle est proportionnelle à la base ;

La surface d'un triangle est indépendante de la base.

On sous-entend, dans le premier énoncé, que les triangles sont semblables ; dans le deuxième, qu'ils ont même hauteur ; dans le troisième, que, la base étant donnée, tout le reste demeure inconnu.

Il est également sous-entendu, dans les propositions relatives à

l'énergie d'un courant : dans la première, que la résistance est donnée; dans la deuxième, que les courants dont on parle ont même force électromotrice; dans la troisième, que l'intensité est donnée et que le reste demeure arbitraire.

175. Lorsqu'un courant produit un travail, la force électromotrice inverse, qui tend à l'affaiblir, est indépendante de sa propre intensité.

La théorie explique cette vérité d'expérience.

Considérons deux courants, l'un fixe, l'autre mobile; leur attraction produit un travail qui doit, d'après les principes, diminuer l'énergie du courant fixe. Le travail est proportionnel à l'intensité du courant, mais l'énergie du courant (**174**) l'est également et ce facteur commun disparaît dans l'équation qui détermine la variation de la force électromotrice.

Soient, pour entrer au détail,

I l'intensité du courant attirant;
I' celui du courant attiré;
E la force électromotrice qui produisait le courant I avant l'induction;
$E - x$ cette force électromotrice diminuée par le travail du courant.

Le travail EI de la machine ou de la pile qui produit le courant est, pour une même pile ou pour une même vitesse de la machine, plus petit que si le courant ne travaillait pas; l'énergie du courant est $(E - x)I$; la différence Ix représente le travail accompli : ce travail est évidemment proportionnel à I et x; par conséquent, en est indépendant.

Un courant ou un aimant mis en mouvement dans le voisinage d'un fil qu'aucun courant ne traverse font naître dans ce fil une force électromotrice et, par conséquent, un courant. C'est la conséquence du principe précédent : la force électromotrice, indépendante de l'intensité du courant, ne disparaît pas quand celle-ci devient nulle.

L'effet produit n'exige pas que l'inducteur soit mobile et que l'induit soit fixe; il dépend du mouvement relatif. Cela est bien naturel, mais il faut avouer que, quand le courant induit se déplace seul, la raison déduite de la diminution nécessaire de l'énergie cesse d'être valable; en s'approchant d'un courant fixe, il ne produit pas de travail.

176. Les lois de l'induction sont des vérités d'expérience.

Les machines dynamo-électriques font naître un courant par la rotation du fil dans un champ magnétique, et ce champ magnétique, lui-même, peut résulter de l'influence du courant dont une partie s'enroule autour d'une masse de fer doux pour l'aimanter.

La force électromotrice, quand on adopte cette disposition, est proportionnelle, pour une vitesse donnée de la machine, à l'intensité du champ magnétique; elle s'accroît donc avec l'intensité du courant, cause de l'aimantation.

177. La relation, pour une vitesse donnée de la machine, entre la force électromotrice et l'intensité du courant serait très difficile à calculer. M. Marcel Deprez a eu l'idée très heureuse de l'étudier expérimentalement en la représentant, pour chaque machine, par une courbe qu'il nomme *indicatrice,* dont les points ont pour abscisses les intensités et pour ordonnées les forces électromotrices correspondantes. La caractéristique correspond à une vitesse donnée de la machine.

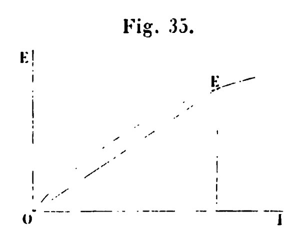
Si la vitesse change, pour une même intensité de courant, le champ magnétique reste le même et la force électromotrice est proportionnelle à la vitesse. Il suffirait donc, pour construire la nouvelle caractéristique, de multiplier les ordonnées de la première par le rapport des vitesses.

Est-il nécessaire de faire remarquer que, la machine étant donnée ainsi que la vitesse de rotation, l'intensité peut varier avec la résistance du fil qui réunit les deux bornes et suivant le travail accompli par le courant.

Si l'on joint à l'origine O (*fig.* 35) un des points de l'indica-

trice E, le coefficient angulaire de cette ligne OE, égal au rapport de la force électromotrice, qui sert d'ordonnée, à l'intensité, qui sert d'abscisse, représente la résistance.

Fig. 35.



Si la résistance est donnée, en menant par le point O une ligne dont l'angle avec l'axe des intensités ait pour tangente cette résistance, le point d'intersection avec l'indicatrice aura pour coordonnées l'intensité et la force électromotrice correspondant à la résistance donnée.

La construction précédente conduit à un résultat singulier. Si la résistance est plus grande que le coefficient angulaire, au point initial de la caractéristique, le point d'intersection cesse d'exister.

La machine, dans ce cas, ne fait naître aucun courant : elle ne s'amorce pas. La raison en est évidente. Si un courant existait, la force électromotrice correspondante, représentée par une ordonnée de l'indicatrice, serait trop faible pour l'entretenir avec la résistance que l'on a suppsée; l'intensité s'affaiblirait donc. A une intensité plus faible, correspondent un champ magnétique et, par conséquent, une force électromotrice plus faibles; une nouvelle diminution se produira donc et n'aura de limite qu'une intensité nulle.

178. Quand une machine produit un courant continu, toujours de même sens, elle est réversible. C'est-à-dire que si, au lieu de faire tourner la machine, on produit le courant en dehors d'elle, ce courant, en la traversant, déterminera une rotation de sens opposé à celle qui pourrait le produire.

La machine, par la rotation des pièces mobiles, fait naître un courant. La force d'attraction produite par ce courant ralentit

et tend à arrêter le mouvement comme le ferait un frottement; c'est pour vaincre cette résistance que la machine dépense du travail. Dès que le courant existe, peu importe son origine, il fait naître le même champ magnétique, produit la même force, et, puisque cette force tend à ralentir la rotation dans un sens, lorsqu'elle sera seule à agir, elle en produira une en sens contraire. De cette rotation, naît une force électromotrice qui affaiblit le courant et tend à le faire disparaître.

179. Le courant produit par une machine dynamo-électrique peut transporter la force à une distance quelconque. La machine qui le produit se nomme *génératrice*. Le courant traverse une seconde machine identique à la première et que son passage (**178**) fait tourner en sens inverse de la rotation qui, si le courant n'existait pas, pourrait le faire naître. Le travail produit par la réceptrice peut être considéré comme celui de la génératrice transporté à la distance arbitraire qui les sépare.

Lorsque les deux machines sont en mouvement, elles sont traversées par un même courant. Le champ magnétique produit par ce courant est le même, puisque les machines sont identiques, et, par conséquent, la force motrice, action d'un même courant sur un même champ magnétique, a pour les deux machines la même valeur *en kilogrammes*.

Elle ne produit pas le même travail.

Le travail, en effet, produit de la force par l'espace parcouru, a la même valeur pour chaque tour des machines; mais elles ne font pas le même nombre de tours. Si les vitesses étaient les mêmes, les deux machines produiraient la même force électromotrice, mais en des sens opposés, et le courant s'arrêterait.

La génératrice, pour produire le courant, doit tourner plus vite que la réceptrice.

Nommons E, quand les deux machines sont en marche, la force électromotrice de la génératrice, E' celle de la réceptrice; $\frac{E'}{E}$ est égal au rapport des vitesses.

Soient

I l'intensité du courant;
EI le travail dépensé par la génératrice;
E'I le travail produit par la réceptrice,

l'intensité, dans un fil de résistance R, sous l'influence d'une force électromotrice résultante E — E', est

$$\frac{E - E'}{R}.$$

Le travail dépensé EI est donc

$$E\frac{E - E'}{R}.$$

Le travail produit E'I est

$$E'\frac{E - E'}{R}.$$

180. Si l'on se donne la force électromotrice E de la génératrice, le travail de la réceptrice est le produit de deux facteurs dont la somme est E; il sera maximum si ces facteurs sont égaux et si l'on a, par conséquent,

$$E' = \frac{E}{2}.$$

Ce travail maximum est $\frac{E^2}{4R}$.

181. On nomme *rendement* le rapport du travail produit au travail dépensé. Le rendement, égal à $\frac{E'}{E}$, est représenté également par le rapport de la vitesse de la réceptrice à celle de la génératrice. Il n'a pas d'autre limite que l'unité. On peut, en diminuant les résistances, accroître la vitesse de la réceptrice tant qu'elle est moindre que celle de la génératrice.

Le maximum de travail produit ne correspond pas au maximum de rendement.

Le travail produit a pour mesure

$$E'\frac{E - E'}{R}.$$

Si le rapport $\frac{E'}{E}$ s'approche de l'unité, $E - E'$ diminue, et le travail produit tend vers zéro.

Supposons une machine génératrice à laquelle on convient d'imposer une force électromotrice E. Quelles que soient les autres conditions, on accroîtra ou diminuera la vitesse pour produire cette force électromotrice.

Soient 100^{chx} le travail nécessaire pour faire marcher une génératrice quand le seul effet du courant est d'échauffer le fil qu'il traverse.

Le travail produit maximum correspond à un rendement $\frac{1}{2}$. Il ne faut pas croire qu'il sera 50^{chx}; il n'en représente que 25!

Le rendement étant, en effet, $\frac{1}{2}$, la force électromotrice développée par la réceptrice est moitié de celle de la génératrice. Cette force diminue le courant, dont l'intensité sera moitié de ce qu'elle était avant la mise en mouvement de la réceptrice. La génératrice, travaillant avec un courant d'intensité moitié moindre, aura un champ magnétique moins intense. Pour obtenir la même force électromotrice, il faudra tourner plus vite; le travail, cependant, sera moitié moindre, car il est le produit de la force électromotrice donnée par une intensité moitié moindre.

La mise en mouvement de la génératrice ne dépenserait donc que 50^{chx}.

Le rendement étant $\frac{1}{2}$, la réceptrice produira 25^{chx}.

Si, dans les mêmes conditions, c'est-à-dire la force électromotrice de la génératrice restant constante, on voulait un rendement de 90 pour 100, la vitesse de la réceptrice devrait être les $\frac{9}{10}$ de celle de la génératrice; la force électromotrice inverse serait $\frac{9}{10}$ E, et le courant, réduit à $\frac{1}{10}$ de l'intensité primitive. La génératrice, pour produire, avec le champ magnétique engendré par ce faible courant, la même force électromotrice, devrait tourner avec une vitesse immense; elle dépenserait 10^{chx} et, sur ces 10^{chx}, en transmettrait 9.

182. Quand une machine génératrice est construite, on peut,

sans rien changer à ses dispositions, accroître le travail de la réceptrice en augmentant la vitesse. Le travail dépensé, bien entendu, s'accroît en même temps que le travail produit.

La force électromotrice, pour une même machine et pour une même intensité de courant, augmente proportionnellement à la vitesse. En nommant E la force électromotrice et R la résistance, le travail maximum, pour une valeur donnée de E, est représenté par $\frac{E^2}{4R}$; il faut, pour l'obtenir, régler la résistance surmontée par la réceptrice, de manière à rendre sa vitesse égale à la moitié de celle de la génératrice.

Si la résistance R augmente, il faudra, pour transmettre le même travail, accroître la force électromotrice et, par conséquent, la tension.

Il y a malheureusement des limites périlleuses à dépasser. Les expériences de M. Marcel Deprez, conformes à ses prévisions théoriques, ont considérablement reculé cette limite. Mais on ne peut espérer qu'elle s'élève indéfiniment.

L'intensité, non plus, ne doit pas grandir sans limite; elle produirait, en échauffant le fil, une perte notable de chaleur. Il y a, dans chaque cas, une question de maximum à résoudre. Il nous suffit d'avoir indiqué les principes.

183. Supposons qu'une machine génératrice, dépensant une force de 120^{chx}, transmette à 50^{km} à une réceptrice une force de 60^{chx}. Ce sont les conditions, à peu près, des belles expériences entreprises, en 1886, entre Creil et Paris.

Si l'on voulait, à l'aide des mêmes machines, transmettre la force de Paris à Marseille, la distance étant seize fois plus grande, la résistance, si le fil reste le même, sera multipliée par 16. Si la force électromotrice de la génératrice reste égale à 6000 volts, le travail maximum, représenté (180) par $\frac{E^2}{4R}$, sera seize fois moindre. On obtiendra toujours, si on le désire, un rendement égal à $\frac{1}{2}$; mais, pour une même valeur de E, le travail dépensé, *absorbé* comme on dit, par la machine, sera seize fois moindre, c'est-

à-dire $7^{chx},5$ seulement, dont la moitié parviendra à Marseille. La force électromotrice étant la même (c'est l'hypothèse) et la résistance étant seize fois plus grande, l'intensité sera seize fois moindre ; le champ magnétique qu'elle produit sera diminué suivant une loi inconnue, mais la force électromotrice est proportionnelle à l'intensité de ce champ magnétique ; il faudra, pour lui conserver la même valeur, une vitesse de rotation beaucoup plus grande et sans doute irréalisable.

Pour ne pas accroître la résistance du fil, il suffirait de lui donner un diamètre quadruple ; cela semble fort simple, mais le poids du cuivre serait multiplié par 256, et si le fil coûte $100\,000^{fr}$ entre Paris et Creil, il coûterait, entre Paris et Marseille, plus de $25\,000\,000^{fr}$.

184. *Courants thermo-électriques.* — Lorsqu'un anneau fermé est formé par deux métaux soudés l'un à l'autre, si les deux soudures sont entretenues à des températures différentes, un courant électrique traverse l'anneau et peut, comme tout courant, produire du travail.

Ce travail est accompagné d'une dépense de chaleur. Le courant, en effet, tend à refroidir la soudure chaude et à échauffer la soudure froide ; il faut, pour le maintenir, donner à l'une de la chaleur et en enlever à l'autre. L'opération peut être assimilée, comparée au moins, au cycle de Carnot : on produit du travail en empruntant de la chaleur à une source chaude pour en verser sur une source froide.

Prenant cette remarque pour point de départ, on a proposé la théorie suivante :

Supposons le phénomène permanent. Le courant est d'intensité constante. Les deux soudures sont en communication avec des sources de chaleur qui entretiennent l'une à la température T_1, l'autre à la température T_2 inférieure à T_1. La quantité de chaleur fournie à la soudure chaude pour l'empêcher d'être refroidie par le courant étant Q_1, par chaque unité de temps, et Q_2 celle qu'il faut enlever à la soudure froide pour empêcher qu'elle ne s'é-

chauffe, la théorie n'établit *a priori* aucune relation entre Q_1 et T_1, Q_2 et T_2. La quantité de chaleur qu'il faut donner ou enlever dépend de la cause qui tend à changer la température, et cette cause est le courant dont le mode d'action nous est inconnu.

185. Quoi qu'il en soit, l'appareil, dans l'unité de temps, dépense une quantité de chaleur $Q_1 - Q_2$. L'une des sources donne Q_1, l'autre reçoit Q_2; en appliquant donc le théorème de Carnot, comme s'il s'agissait d'une machine à vapeur, on écrira

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Deux effets sont en présence : la force électromotrice développée par la source de température T_1 et celle que développe la source de température T_2. Ces deux effets se retranchent l'un de l'autre. Car si la force électromotrice tend à faire passer le courant de l'antimoine sur le bismuth, il en résultera, pour les deux soudures, des courants de direction inverse. Si l'on admet que E_1 soit une fonction de T_1 et E_2 une fonction de T_2, I étant l'intensité du courant, le travail dépensé pour produire la force électromotrice E_1 sera mesuré par $E_1 I$, et l'on pourra écrire

$$Q_1 = AE_1 I.$$

On aura de même

$$Q_2 = AE_2 I,$$

A étant l'élément calorifique de l'unité de travail. Mais, d'après le principe de Carnot étendu à ce cas, le travail produit G est équivalent (62) à $Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ et l'on a, par conséquent,

$$G = ARI^2 = \frac{AE_1 I}{T_1}(T_1 - T_2).$$

Par conséquent,

$$RI = \frac{E_1}{T_1}(T_1 - T_2);$$

mais

$$I = \frac{E_1 - E_2}{R},$$

donc

$$\frac{E_1 - E_2}{E_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

et

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

186. La force électromotrice serait donc proportionnelle à la température.

L'expérience est très loin de confirmer cette loi.

Nous avons appliqué, pour la démontrer, les théorèmes de Mayer et de Clausius aux phénomènes thermo-électriques.

Le principe de Mayer, proposé il y a près d'un demi-siècle sans aucune restriction à son énoncé, n'a pas encore été mis en défaut.

Celui de Clausius suppose des conditions qui jouent, dans la démonstration, un rôle essentiel. Ces conditions ne sont pas remplies dans le cas actuel.

Le phénomène doit être réversible.

Celui que nous étudions ne l'est pas.

Pour renverser, en effet, les effets et les actions, il faudrait produire un courant de sens inverse à celui que l'échauffement des soudures a fait naître. Ce courant, obtenu par une machine ou par une pile, représenterait une certaine dépense de travail. Sa direction, étant opposée à celle qui produit l'échauffement de la soudure froide et le refroidissement de la soudure chaude, produira l'effet inverse, tendra à refroidir la soudure froide, prendra, par conséquent, de la chaleur à la source qui maintient sa température, et à réchauffer la soudure chaude, ce qui versera de la chaleur sur la source chaude.

Le travail dépensé produit donc des effets contraires à ceux qui, dans la marche directe, servaient à faire naître le travail.

Mais le courant, indépendamment de son effet sur les soudures, échauffe le fil qu'il traverse; et la chaleur développée, propor-

tionnelle au carré de l'intensité, ne change pas de signe avec le sens du courant.

187. Cette circonstance empêche la réversibilité. Le raisonnement n'était pas légitime, les conséquences ne sont pas exactes. On aurait pu s'en tenir là. Les physiciens ne s'y sont pas résignés, et, par un artifice, de rigueur suivant moi douteuse, ils ont maintenu la démonstration.

Le principe du raisonnement est celui-ci :

La chaleur développée par le courant aux divers points du conducteur est la seule cause de la difficulté.

Cette quantité de chaleur est proportionnelle au carré de l'intensité. Si nous rendons l'intensité infiniment petite, elle deviendra infiniment petite du second ordre; on la négligera, et la machine, devenue réversible, sera soumise à la loi de Carnot.

Cette application des principes sur l'ordre des infiniment petits peut au moins donner des doutes.

Si l'on passe outre, on doit borner l'étude au cas des courants infiniment petits. La restriction est sans importance. Le phénomène dont l'étude importe est la production de la force électromotrice pour une soudure entretenue à une température donnée. Les deux soudures produisent des forces inégales, dont la différence fait naître le courant. Mais il importe de les connaître toutes deux. Quelle que soit leur grandeur, quelles que soient les températures, on peut régler l'expérience de manière à produire un courant infiniment petit et, par conséquent, à rendre le théorème de Carnot applicable. Il suffit, pour cela, de faire travailler le courant en lui faisant traverser, par exemple, une machine de Gramme et de faire tourner la machine, par un choix convenable de la résistance, avec une vitesse telle que la force électromotrice inverse qu'elle produit soit inférieure d'une quantité infiniment petite à la différence des deux forces thermo-électriques dont elle se retranche.

Grâce à cet expédient, la démonstration devient applicable. La conséquence obtenue n'est pas confirmée par les faits.

188. M. William Thomson a cru pouvoir en conclure que, en dehors des phénomènes jusque-là connus, l'effet thermique d'un courant sur le conducteur qu'il parcourt doit présenter des actions d'un genre particulier, qu'il a nommées *conductibilité électrique de la chaleur*, et dont des expériences très délicates semblent montrer la réalité.

Cette question difficile n'appartient qu'indirectement à notre sujet : nous n'y insisterons pas.

FIN.

13098. Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins. 55.





